

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 017**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2017** **PCT/IB2017/055107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018** **WO18037371**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2017** **E 17768868 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022** **EP 3504179**

54 Título: **Método de producción de polioles de poliéster y su uso en poliuretano**

30 Prioridad:

24.08.2016 FR 1601253

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2022

73 Titular/es:

TEREOS STARCH & SWEETENERS BELGIUM
(25.0%)

Burchtstraat 10

9300 Aalst, BE;

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (25.0%);

SOCIÉTÉ SOPREMA SAS (25.0%) y

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG (25.0%)

72 Inventor/es:

BINDSCHEDLER, PIERRE ETIENNE;

SARBU, ALEXANDRU;

LAURICHESSE, STEPHANIE;

PERRIN, REMI;

FURTWENGLER, PIERRE;

AVÉROUS, LUC y

REDL, ANDREAS

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 911 017 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de producción de polioles de poliéster y su uso en poliuretano

Área técnica

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de poliol de poliéster, los polioles de poliéster obtenidos mediante la implementación de dicho procedimiento, el uso de poliésteres polioles en la fabricación de espumas, adhesivos, revestimientos o elastómeros de poliuretano o poliisocianurato.

Sumario de la invención

La presente invención se define de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

Técnica anterior

10 Hoy en día, la búsqueda de productos de origen renovable que puedan sustituir a los derivados del petróleo es una estrategia de futuro para reducir nuestra dependencia de los recursos fósiles. Los poliuretanos constituyen una importante familia de polímeros, muy exigente con los compuestos de origen biológico. El sector de la industria de la construcción busca materiales de origen biológico y sostenibles, particularmente en el campo de las espumas que se pueden utilizar para el aislamiento térmico y/o acústico en los edificios. Los usos de los poliuretanos en este sector son fundamentalmente en forma de espumas rígidas, poliuretano (PUR) y poliisocianuratos (PIR).

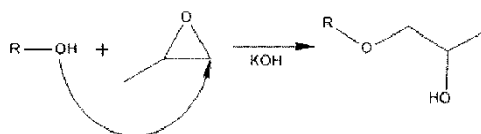
Los materiales de poliuretano (espumas rígidas y flexibles, elastómeros, revestimientos, adhesivos, etc.) se basan en la reacción de poliadición entre un poliisocianato y un poliol. Por lo tanto, parece necesario trabajar en el desarrollo de nuevos materiales cada vez más competitivos, como los polioles de origen renovable compuestos por sintones derivados de la biomasa, cuya producción de alto tonelaje es posible.

20 Hoy en día, el sorbitol se utiliza esencialmente como "iniciador" en la producción de polioles poliéter utilizando una llamada química de alcoxilación, que es un procedimiento relativamente peligroso, en particular debido a los reactivos utilizados. La alcoxilación es un método industrial de química a alta temperatura y bajo presión mediante la reacción de óxidos de alquileo con un iniciador (por ejemplo, sorbitol) en presencia de un catalizador, creando así cadenas de poliéteres. Este procedimiento costoso y complejo también utiliza reactivos peligrosos.

25 El segundo desafío también se basa en controlar la modificación química del sorbitol, ya que la alcoxilación afecta todas las funciones hidroxilo del sorbitol, creando polioles poliéteres con alta funcionalidad (típicamente 6). Sin embargo, el mercado de las espumas de poliuretano es uno de los mercados de consumo de polioles poliéteres y, cada vez más, de polioles de poliésteres. Además, en el campo del aislamiento térmico, se observa una transición de mercado de espumas de poliuretano a espumas de poliisocianurato más eficientes pero que requieren nuevas familias de polioles con funcionalidades inferiores a las requeridas al desarrollar una espuma de poliuretano.

30 El sorbitol ($C_6H_{14}O_6$, 182,17 g/mol) también llamado D-glucitol (N° CAS:50-70-4) o (2R,3R,4R,5S)-hexano-1,2,3,4,5,6-hexol es un azúcar reducido resultante de la hidrogenación de la glucosa; también está naturalmente presente en varias frutas. Muchas modificaciones químicas son posibles en el sorbitol. El sorbitol se presenta en forma sólida y cristalina a 23 °C. Sin embargo, para el uso de sorbitol en polioles destinados a la elaboración de espumas de poliuretano, las principales modificaciones químicas se obtienen por reacción de oxipropilación (Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes) o policondensación.

35 La oxipropilación ha sido ampliamente descrita en la literatura desde hace más de 65 años (US2605233). Se trata de una reacción exotérmica que tiene lugar en un reactor cerrado bajo presión y catalizada en caliente. Consiste en una apertura de anillo que se puede realizar tanto bajo catálisis ácida como bajo catálisis básica, utilizándose principalmente esta última (diagrama 1). La reacción consiste en la adición sucesiva de moléculas de óxido de propileno (C_3H_6O) u óxido de butileno (C_4H_8O) en una molécula de partida, portadora de funciones hidroxilo, que puede ser un azúcar (US20140200327) o un oligopolio que tiene una funcionalidad comprendida entre 2 y 6. Para iniciar la reacción, se calienta el medio de reacción a temperaturas comprendidas entre 100 °C y 200 °C, una vez iniciada la reacción se observa un aumento violento de temperatura y presión.

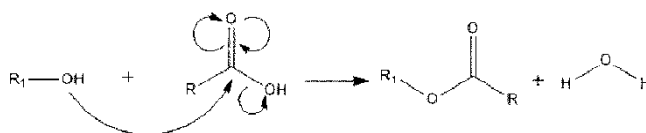


Esquema 1: reacción de oxipropilación

45 La primera descripción de una reacción de oxipropilación en sorbitol fue realizada en 1958 por Joseph E. Wilson y Raymond H. Fowler (Rigid Urethanes Foams Based on Sorbitol Derivatives Science-1958-WILSON-1343) dando lugar a polioles con una masa molar (Mn) comprendida entre 760 y 4830 g.mol⁻¹ y un número de hidroxilos comprendido entre 70 y 440 mg de KOH/g. El número de hidroxilos se define como un valor cuantitativo del número de grupos

hidroxilo que pueden reaccionar con un poliisocianato, expresado en miligramos de hidróxido de potasio equivalente por gramo de producto. Numerosos trabajos académicos o industriales describen técnicas de oxipropilación, en particular aquellas que involucran sorbitol como molécula de partida.

La policondensación descrita por primera vez por Carothers (Wallace H. Carothers, J. Am. Chem Soc. 51, no. 8 (1929): 2548-59 and 2560-70) es una reacción entre dos moléculas, cada una de las cuales lleva una función reactiva y cuyo producto de reacción está compuesto por la asociación de las dos moléculas y la formación de una molécula pequeña. En el caso de los poliésteres, las funciones reactivas son típicamente una función alcohol, los alcoholes primarios y una función ácida. En este caso, la pequeña molécula resultante de la reacción es una molécula de agua (Esquema 2).



Esquema 2: reacción entre un alcohol y un ácido

Para obtener un poliéster como tal, los monómeros utilizados deben ser al menos diácidos y dioles para que la reacción sea perenne. Para desplazar el equilibrio de la reacción en el sentido del producto (poliéster) y obtener mayores masas moleculares, se elimina la molécula de agua creada en cada adición. Para aumentar las masas molares de los polímeros obtenidos, se puede catalizar la reacción. Las dos grandes familias de catálisis son la catálisis protónica y la catálisis por compuestos organometálicos, a las que se suma la catálisis enzimática que cada vez es más utilizada.

Un ejemplo de una reacción de policondensación catalizada por acetato de zinc se describe por Abhijeet Anand et al. (Abhijeet Anand et al., Progress in Organic Coatings 74, no. 4 (August 2012): 764-67), entre D-sorbitol, anhídrido de ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico (THPA), dietilenglicol (DEG) y ácido adípico. La reacción descrita y realizada en dos etapas, una primera a 145-150 °C entre sorbitol, THPA, DEG y acetato de zinc durante 1 hora, luego se eleva la temperatura a 200 °C con la adición de ácido adípico durante 5-6 horas. Se obtienen entonces polioles de poliéster con una masa molar de 1074 g.mol⁻¹. Sin embargo, por análisis infrarrojo, se observó un pico característico de un enlace cíclico del tipo éter a 1068 cm⁻¹ atribuido a la ciclación del sorbitol. Tal ciclación está relacionada con la alta temperatura de reacción. Esta ciclación de sorbitol hace que no esté disponible para la reacción y, por lo tanto, reduce el rendimiento de la reacción.

Otra polimerización de tipo policondensación ha sido estudiada por L. Gustini et al. (L. Gustini et al., "European Polymer Journal 67 (June 2015): 459-75). Se trata de una policondensación catalizada enzimáticamente con la enzima candida antartica lipasa B (CALB). La ventaja de esta enzima es su selectividad para esterificar los hidroxilos primarios con prioridad sobre los secundarios y así evitar cualquier tipo de reticulación durante la síntesis de polímeros. Sin embargo, la cantidad de sorbitol incorporado es muy baja y de poca relevancia, ya que la enzima CALB funciona bien solo con monómeros apolares (el sorbitol, por el contrario, es muy polar). Para contrarrestar esto, los autores compensan la ingesta de sorbitol con una gran cantidad de monómero apolar (1,8-octanodiol). Finalmente, el procedimiento ofrece síntesis relativamente complejas y duraciones muy largas (generalmente más de 24 horas). Todos estos límites lo convierten en un procedimiento difícilmente explotable desde un punto de vista industrial.

Finalmente, se propone un último tipo de polimerización similar en la solicitud de patente FR 2 987 840 presentada por la empresa NOVANCE que describe la policondensación entre un ácido graso y sorbitol o glicerol para obtener poliésteres. Este procedimiento también es complejo, ya que una etapa de alcoxilación precede a la etapa de policondensación. Además, las temperaturas aplicadas son de 220 °C para tiempos de reacción relativamente largos de 15 a 20 h.

El documento US 4.404.295 A describe composiciones de polioles de poliéster utilizadas para preparar espumas de poliuretano (columna 1, l.10 15). El ejemplo 3 describe la preparación de un poliéster polioliol a partir de ácido adípico, anhídrido ftálico, dietilenglicol y glicerol, mediante un procedimiento en una sola etapa.

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento sencillo, ecológico (sin disolvente, utilizando productos de origen biológico, a presión atmosférica) y que permita obtener el alto rendimiento de los poliésteres, que pueden utilizarse en particular en polímeros de poliuretano con propiedades tan buenas como las de polímeros obtenidos a partir de productos derivados del petróleo.

Descripción detallada de la invención

La presente descripción se refiere a un poliéster polioliol obtenido por una primera policondensación (a) de un alcohol de azúcar C3 a C8 Z y dos diácidos C4 a C36 Y e Y' idénticos o diferentes y una segunda policondensación (b) del producto obtenido en (a) con dos dioles C2 a C12 X y X' idénticos o diferentes.

La invención se refiere a un poliéster polioliol de la fórmula general Rx-Ry-Z-Ry'-Rx', en la que

- Z es un alcohol de azúcar C3 a C8, preferiblemente C4 a C7, típicamente C5 a C6,

- Ry y Ry' son diésteres de la fórmula $-OOC-C_n-COO-$, con n comprendido entre 2 y 34, preferiblemente entre 3 y 22, típicamente entre 4 y 10,

- Rx y Rx' son monoalcoholes C2 a C12 idénticos o diferentes, preferiblemente C3 a C8, típicamente C4.

- 5 La expresión "poliol de poliéster" se refiere a moléculas que comprenden grupos hidroxilo (dioles o alcoholes de azúcar) unidos entre sí por enlaces éster. Así, en el poliéster poliol según la invención, las moléculas X, Y, Z, Y' y X' están unidas entre sí por enlaces éster. Normalmente, los dioles X y X' y el alcohol de azúcar Z están unidos a los dos diácidos Y e Y' mediante enlaces éster formados entre una función ácida de Y o Y' y una función hidroxilo primaria de Z, X o X'. Ventajosamente, el poliéster poliol está a pH neutro, típicamente, cuando se obtiene por dos policondensaciones sucesivas seguidas de una etapa de neutralización (por ejemplo, con hidróxido de potasio o con sosa).

El poliéster poliol según la invención presenta ventajosamente la fórmula química general $C_aH_bO_c$ con $22 \leq a \leq 42$, $38 \leq b \leq 78$, $14 \leq c \leq 22$.

- 15 Normalmente, el poliéster poliol según la invención presenta un peso molecular comprendido entre 350 g/mol y 2000 g/mol, preferiblemente entre 420 g/mol y 1800 g/mol y más preferiblemente entre 450 y 1700 g/mol. De acuerdo con la invención, la masa molar del poliéster poliol se puede determinar por diferentes métodos tales como cromatografía de exclusión estérica.

Ventajosamente, el poliéster poliol presenta un índice de hidroxilo de 300 a 900 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo (IOH) se puede calcular con la siguiente fórmula:

- 20 $IOH = \text{funcionalidad de poliéster poliol} \times 56109,37 / \text{peso molar del poliol de poliéster}$

El índice de hidroxilo corresponde al número de mg de KOH necesarios para desprotonar todos los grupos hidroxilo presentes en un gramo de poliol. El índice de hidroxilo se puede determinar mediante valoración inversa utilizando potasa, por ejemplo según la norma ASTM 4274-99 en la que la titulación colorimétrica se sustituye por una titulación pH-métrica.

- 25 Por "alcohol de azúcar" o "poliol" se entiende una forma hidrogenada de monosacárido cuyo grupo carbonilo (aldehído o cetona) se ha reducido a un hidroxilo primario o secundario. Típicamente, el alcohol de azúcar se selecciona de glicerol, etilenglicol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volemitol.

- 30 Por "diácido" se entiende una cadena de carbono que comprende dos grupos ácidos. De acuerdo con la invención, el poliéster poliol comprende dos moléculas de diácido Y e Y'. Estas moléculas pueden ser idénticas o diferentes en C4 a C36, preferiblemente C4 a C24. Por lo general, las dos moléculas de diácido se seleccionan independientemente de ácido butanodioico (ácido succínico), ácido pentanodioico (ácido glutárico), ácido hexanodioico (ácido adípico), ácido heptanodioico (ácido pimélico), ácido octanodioico (ácido subérico), ácido nonanodioico (ácido azelaico), ácido decanodioico (ácido sebácico), ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico (ácido brassílico), ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, dímeros de ácidos grasos de hasta 36 carbonos (C36) o su mezcla. Típicamente, Y e Y' son diácidos C5 a C16 o C6 a C12. Ventajosamente, las moléculas de diácido preferidas se seleccionan independientemente de ácido adípico y ácido succínico.

- 40 Por "diol", se entiende una cadena carbonada que comprende dos grupos alcohol. De acuerdo con la invención, el poliéster poliol comprende dos moléculas X y X' de dioles iguales o diferentes. Normalmente, las moléculas de diol se seleccionan independientemente de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol y su mezcla.

- 45 Ventajosamente, el poliéster poliol según la invención se selecciona de diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol modificado con glicerol, diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol, disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol y sorbitol-diadipato-sorbitol. Preferiblemente, dicho poliolpoliéster se selecciona de diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol y diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol.

La invención también se refiere a un procedimiento para la obtención de un poliéster poliol según la invención que comprende las siguientes etapas:

- 50 a) una etapa de policondensación a una temperatura comprendida entre 110 y 200 °C, preferiblemente 120 a 180 °C, más preferiblemente 130 y 170 °C, típicamente 150 °C, ventajosamente durante 5 a 10 horas:

i. un alcohol de azúcar C3 a C8 Z, preferiblemente C4 a C7, ventajosamente C5-C6, típicamente seleccionado de glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volemitol,

ii. dos diácidos C4 a C36 idénticos o diferentes Y e Y', preferiblemente C5 a C24,

iii. dos dioles C2 a C12 X y X' idénticos o diferentes, preferiblemente C3 a C8, típicamente C4 ventajosamente, seleccionados independientemente de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-butanodiol y sus mezclas,

5 b) opcionalmente, una etapa de neutralización de las funciones de ácido libre para llevar el poliéster poliol a un pH neutro ($\text{pH} = 7$), por ejemplo, con una base típicamente, una base fuerte como bicarbonato de sodio o hidróxido de potasio, o con una base débil tal como carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio o un monobio-
o trialcohol C4 a C8, tal como hexanol; preferiblemente, la etapa de neutralización se lleva a cabo mediante la adición de carbonato de potasio o potasa.

10 Ventajosamente, durante la etapa de policondensación, los dioles X y X' y el alcohol de azúcar Z tienen una relación molar $(X+X')/Z$ comprendida entre 1 y 3, preferiblemente entre 1,5 y 2,5 aún más preferiblemente comprendida entre 1,8 y 2,2.

Normalmente, durante la etapa de policondensación, los diácidos Y e Y' y el alcohol de azúcar Z tienen una relación molar $(Y+Y')/Z$ comprendida entre 1 y 3, preferiblemente entre 1,5 y 2,5, incluso más preferiblemente, comprendida entre 1,8 y 2,2.

15 De acuerdo con una realización, durante la etapa de policondensación, los dioles X y X' y los diácidos Y e Y' tienen una relación molar $(X+X')/(Y+Y')$ comprendida entre 0,5 y 2, preferiblemente entre 0,7 y 1,5, incluso más preferiblemente, comprendida entre 0,8 y 1,2.

20 En el procedimiento según la invención, la etapa de policondensación comprende una primera policondensación (a) del alcohol de azúcar Z y los diácidos Y e Y' y una segunda policondensación (b) del producto obtenido en (a) con los dioles X y X'. Esta policondensación en dos etapas permite obtener el poliéster poliol con esta estructura simétrica. Típicamente, los diácidos Y e Y' son idénticos y/o los dioles X y X' son idénticos.

25 De acuerdo con una realización, el alcohol de azúcar Z se mezcla con la(s) molécula(s) de diácido Y e Y' y luego se incuba durante más de una hora, más preferiblemente entre 2 y 5 horas, incluso más preferiblemente, entre 2,5 y 4 horas, típicamente durante 3 horas. La(s) molécula(s) de diol X y X' se añaden en segundo lugar a la mezcla y luego se incuban durante más de 4 horas, preferiblemente entre 5 y 10 horas, típicamente entre 5,5 y 7 horas. Preferentemente, la etapa de policondensación se realiza al vacío.

30 Ventajosamente, durante la etapa de policondensación, las moléculas de diácido Y e Y' reaccionan con los alcoholes primarios de las moléculas de alcohol de azúcar Z y luego con los dioles X y X'. Las moléculas de agua resultantes de la reacción se recuperan con vistas a su eliminación.

35 La presente divulgación se refiere, además, a un polímero que comprende el poliéster poliol según la invención. De acuerdo con la invención, dicho polímero es un poliuretano y/o un poliisocianurato. Ventajosamente, el polímero según la invención tiene un bajo grado de polimerización de 2 a 10, se habla de un prepolímero. Tal prepolímero puede estar entonces presente en una composición destinada a formar una espuma, un adhesivo, un elastómero o un revestimiento. De acuerdo con una realización, el polímero de acuerdo con la invención presenta un alto grado de polimerización típicamente superior a 10, dicho polímero puede estar presente en una espuma, un adhesivo, un elastómero o un revestimiento.

Ventajosamente, el polímero según la invención comprende una masa molar superior a 1000 g/mol.

40 De acuerdo con un modo de realización, el polímero según la invención tiene una masa molar comprendida entre 1000 g/mol y 10000 g/mol, preferiblemente entre 2000 g/mol y 7000 g/mol. Normalmente, el polímero es un prepolímero. Tal prepolímero durante una etapa de polimerización dará un polímero no reticulado o reticulado.

De acuerdo con otra realización, el polímero según la invención presenta una masa molar comprendida entre $1 \cdot 10^4$ y $1,7 \cdot 10^6$ g/mol. Normalmente, el polímero es un polímero no reticulado.

45 De acuerdo con otra realización, el polímero según la invención tiene una masa molar superior a $1,7 \cdot 10^6$ g/mol. Normalmente, el polímero es un polímero reticulado.

Por "poliuretano", se entiende un polímero que comprende funciones de uretano, en otras palabras, un polímero de uretano. Estos polímeros resultan esencialmente de la reacción de polioles, en particular el poliéster poliol de la invención, y poliisocianatos. Estos polímeros se obtienen generalmente a partir de formulaciones que tienen un índice de 100 a 150 correspondiente a una relación NCO/OH comprendida entre 1 y 1,5.

50 Por "poliisocianurato", se entienden los polímeros resultantes de la reacción de polioles, en particular el poliéster poliol de la invención, y poliisocianatos, que contienen, además de enlaces uretano, otros tipos de grupos funcionales, en particular anillos triisocianúricos formados por trimerización de poliisocianatos. Estos polímeros, normalmente también denominados poliuretanos modificados, se obtienen generalmente a partir de formulaciones que tienen un índice de 150-450, es decir, una relación NCO/OH comprendida entre 1,5 y 4,5.

Por relación NCO/OH se entiende, en el sentido de la presente invención, la relación entre el número de funciones NCO del poliisocianato y el número de funciones OH del alcohol de azúcar del diol y de cualquier otro componente que comprenda grupos OH (agua, disolventes). La relación NCO/OH se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Relación NCO / OH} = M_{\text{exp}} \text{Pi} \times \text{ME Pi} / M_{\text{exp}} \text{SAI} \times \text{ME SAI}$$

5 en donde:

- $M_{\text{exp}} \text{Pi}$ es la masa del poliisocianato;

- $M_{\text{exp}} \text{SAI}$ es la masa del alcohol de azúcar;

- ME SAI es la masa equivalente del alcohol de azúcar y corresponde a la relación entre la masa molar del alcohol de azúcar y la funcionalidad del alcohol de azúcar;

10 - ME Pi es la masa equivalente del poliisocianato y corresponde a la relación entre la masa molar del poliisocianato y la funcionalidad del poliisocianato.

La invención también se refiere a una composición que comprende dicho poliéster polioliol según la invención o dicho polímero según la invención. Ventajosamente, dicha composición es una espuma, un elastómero, un adhesivo, un revestimiento o una composición que permite obtener cualquiera de las espumas, elastómeros, adhesivos y revestimientos tras la polimerización.

Normalmente, la composición según la invención que comprende dicho poliéster polioliol según la invención o dicho polímero según la invención, en particular el prepolímero, comprende además un catalizador de reacción, un poliisocianato que tiene una funcionalidad al menos igual a 2, opcionalmente, un copolioliol y aditivos.

20 Por "copolioliol", se entiende un compuesto que tiene dos funciones hidroxilo (tipo diol) o más (polioliol) que se agrega a la composición que comprende el poliéster polioliol para ajustar sus propiedades como la funcionalidad o la viscosidad, para crear nudos de reticulación o ser un extensor de cadena. Los copolioliols pueden ser de C2 a C8, preferiblemente de C3 a C7, ventajosamente de C4 a C6. Los copolioliols se pueden seleccionar ventajosamente de etilenglicol, glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volemitol. Los copolioliols preferidos son el glicerol y el sorbitol.

25 Típicamente, el (los) copolioliol(es) se agrega(n) en una relación de polioliol de poliéster/copolioliol(es) de 70/30, a 99/1, preferiblemente, 75/25 a 95/5, incluso más preferiblemente, 80/20 y 92/8, normalmente 82/8 y 90/10, por ejemplo 85/15.

De acuerdo con la invención, la composición comprende dos copolioliols, típicamente un copolioliol C2 y un copolioliol C3 o un copolioliol C2 y un copolioliol C5 o un copolioliol C2 y un copolioliol C6 o un copolioliol C3 y un copolioliol C5 o un copolioliol C3 y un copolioliol C6 o un copolioliol C5 y un copolioliol C6, o dos copolioliols C3 o dos copolioliols C5 o dos C6 copolioliols.

30 Ventajosamente, la composición comprende al menos un copolioliol C2, típicamente dos copolioliols, por ejemplo, un copolioliol C2 y un copolioliol C5 o C6, típicamente etilenglicol y glicerol, etilenglicol y eritritol, etilenglicol y xilitol, etilenglicol y arabitol, etilenglicol y ribitol, etilenglicol y dulcitol, etilenglicol y manitol o etilenglicol y volemitol. De acuerdo con la invención, la mezcla preferida de copolioliols es glicerol y etilenglicol.

35 Ventajosamente, la composición comprende al menos un copolioliol C3, típicamente dos copolioliols, por ejemplo un copolioliol C3 y un copolioliol C5 o C6, típicamente glicerol y sorbitol, glicerol y eritritol, glicerol y xilitol, glicerol y arabitol, glicerol y ribitol, glicerol y dulcitol, glicerol y manitol o glicerol y volemitol. De acuerdo con la invención, la mezcla preferida de copolioliols es glicerol y sorbitol.

Ventajosamente, la composición comprende al menos un copolioliol C5 o C6, típicamente dos copolioliols, por ejemplo, un copolioliol C5 y un copolioliol C6 o dos copolioliols C5 o C6.

40 Por ejemplo, la composición normalmente comprende dos copolioliols, eritritol y sorbitol, xilitol y sorbitol, arabitol y sorbitol, ribitol y sorbitol, dulcitol y sorbitol, manitol y sorbitol o volemitol y sorbitol.

Ventajosamente, la composición comprende dos copolioliols típicamente en una relación C3/C6 o C3/C5 o C5/C6 de entre 95/05 a 50/50, preferiblemente 90/10 a 55/45, preferiblemente 87/13 a 60/40, más preferiblemente de 85/15 a 62/38, incluso más preferiblemente de 80/20 a 65/35. De acuerdo con la invención, la relación preferida es 66/33, relación particularmente ventajosa en el contexto de la mezcla de copolioliols de glicerol/sorbitol, en particular para una mezcla final de poliéster polioliol/glicerol/sorbitol de 85/10/5. Por "poliisocianato", se entiende cualquier compuesto químico que comprende al menos dos funciones químicas isocianato (NCO) distintas, es decir, que tiene "una funcionalidad al menos igual a 2". Cuando el poliisocianato tiene una funcionalidad de 2, se habla de diisocianato. Por funcionalidad se entiende, en el sentido de la presente invención, el número total de funciones isocianato reactivas por molécula de isocianato. La funcionalidad de un producto se evalúa por titulación de la función NCO mediante un método de retrodosificación del exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico. Típicamente dicho poliisocianato tiene una funcionalidad entre 2 y 5, típicamente 2,2 y 4, preferiblemente entre 2,5 y 3,5 aún más preferiblemente entre 2,7 y 3,3. Ventajosamente, dicho poliisocianato se selecciona de poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y

mezclas de los mismos. Se pueden citar, por ejemplo, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de cis ciclohexano/diisocianato de trans-hexametileno, diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno, m-xilileno, diisocianato de p-xilileno, m,m-diisocianato de naftaleno, diisocianato de 1,3,5-hexametilmesitileno, 2,4-diisocianato de 1-metoxifenilo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-diisocianabifenileno-3,3'-dimetoxi-4,4'-difenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilo, triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, 2,4,6m-triisocianato de tolueno, 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano e isocianatos alifáticos, como el diisocianato de 4,4'-difenilmetano hidrogenado, diisocianato de tolueno hidrogenado (TDI) y diisocianato de tetrametilxililendiisocianato de meta- y paraxileno hidrogenado (isooyanato TMXDI®, producto de American Cyanamid Co., Wayne, NJ, EE. UU.), 3:1 diisocianato de metatetrametilxilileno/trimetilolpropano (isocianato Cythane 3160®, de American Cyanamid Co.), moléculas multifuncionales como el diisocianato de polidifenilmetileno (pMDI) y sus análogos. Normalmente, el poliisocianato se selecciona de diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (o diisocianato de 4,4'-difenilmetileno o 4,4'-MDI), poliisocianato de polimetileno polifenileno (MDI polimérico, pMDI) y sus mezclas.

Por "catalizador de reacción", se entiende un compuesto que, introducido en pequeña cantidad, acelera la cinética de formación del enlace uretano (-NH-CO-O-) por reacción entre el poliéster polioliol de la invención y un poliisocianato o activa la reacción entre un poliisocianato y agua o activa la trimerización de isocianatos. Normalmente, los catalizadores de reacción se seleccionan de aminas terciarias (como dimetilciclohexano), derivados de estaño (como dilaurato de dibutilestaño), sales de amonio (tales como N,N,N-trimetil-2,2-dimetilpropanoato de metanaminio), carboxilatos de metales alcalinos (tales como 2-etilhexanoato de potasio u octoato de potasio), éteres de amina (como bis(2-dimetilaminoetil)éter) y triazinas (tales como 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-1,3,5-triazina).

Ventajosamente, una composición destinada a la obtención de una espuma comprende dicho poliéster polioliol según la invención o dicho polímero según la invención, en particular el prepolímero, un catalizador de reacción, un poliisocianato de funcionalidad al menos igual a 2, un agente de expansión y opcionalmente un estabilizador, un retardante de llama.

Ventajosamente, cuando la composición es una espuma o una composición que permite obtener una espuma, el poliéster polioliol preferido es un poliéster polioliol de pH neutro y/o comprende un sorbitol como alcohol de azúcar Z. Típicamente, el poliéster polioliol preferido es bis(1,2-etanodiol)-sorbitol-diadipato, diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol o diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, además preferiblemente, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, o diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol.

De acuerdo con la invención, una espuma normalmente comprende, después de la polimerización, un polímero según la invención, en particular un polímero reticulado, un catalizador de reacción, un agente de expansión y, opcionalmente, un estabilizador, al menos un copolioliol.

Típicamente, el término "espuma" como se usa, por ejemplo, en las expresiones "espuma de poliuretano" o "espuma de poliisocianurato", significa un compuesto con una estructura alveolar tridimensional del tipo expandido. Dicha espuma puede ser rígida o flexible, de celdas abiertas o cerradas. Se habla de poliuretano rígido (PUR), o poliisocianurato rígido (PIR) para espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato.

Por "espuma de celdas cerradas", se entiende una espuma cuya estructura alveolar comprende paredes entre cada celda que constituyen un conjunto de celdas unidas y separadas que permiten el aprisionamiento de un gas de expansión. Una espuma se califica como espuma de celdas cerradas cuando tiene un máximo del 10% de celdas abiertas. Normalmente, las espumas de celdas cerradas son predominantemente espumas rígidas.

Por "espuma de celdas abiertas", se entiende una espuma cuya estructura alveolar consiste en una matriz alveolar continua con paredes abiertas entre las celdas que no permiten el aprisionamiento de un gas de expansión. Tal espuma permite la creación de caminos de percolación dentro de su matriz alveolar. Por lo general, las espumas de celdas abiertas son en su mayoría espumas blandas.

Por "agente de expansión", se entiende un compuesto que induce, por una acción química y/o física, una expansión de una composición durante una etapa de formación de espuma. Típicamente, el agente químico de expansión se selecciona de agua, ácido fórmico, anhídrido ftálico y ácido acético. El agente de expansión físico se selecciona de pentano e isómeros de pentano, hidrocarburos, hidrofluorocarbonos, hidroclorofluoroolefinas, hidrofluoroolefinas (HFO), éteres y mezclas de los mismos. Se puede citar el metilal como ejemplo de agente de expansión de tipo éter. De acuerdo con la invención, una mezcla química y física preferida de agentes de expansión es, por ejemplo, una mezcla de agua/isómero de pentano o ácido fórmico/isómero de pentano o agua/hidrofluoroolefinas o isómero de pentano/metilal/agua o alternativamente agua/metilal.

Por "estabilizador" se entiende un agente que permite la formación de una emulsión entre el polioliol y el agente de expansión, así como la estabilidad física de la matriz polimérica durante el desarrollo de las reacciones, en particular por la nucleación de las gotitas de agente de expansión, estabilización antioalescente durante la polimerización. Normalmente, los estabilizadores se seleccionan de cualquiera de los copolímeros de glicol de silicona (por ejemplo, Dabco DC198 o DC193 comercializados por Air Products), copolímero de glicol de silicona no hidrolizable (por ejemplo, DC5000 de Air Products), copolímero de polialquileño siloxano (por ejemplo, Nix L-6164 de Momentive), copolímero

de polioxilquileno metilsiloxano (por ejemplo, Niox L-5348 de Momentive), copolímero de poliéterpolisiloxano (por ejemplo, Tegostab B8870 o Tegostab B1048 de Evonik), copolímero de polidimetilsiloxano poliéter (por ejemplo, Tegostab B8526 de Evonik), poliéter siloxano (por ejemplo, Tegostab B8951 de Evonik), un copolímero de poliéter-polisiloxano modificado (por ejemplo, Tegostab B8871 de Evonik), un copolímero de bloque de polioxilquileno-polisiloxano (por ejemplo, Tegostab BF 2370 de Evonik) y derivados o mezclas de los mismos.

Por "aditivos", se entienden agentes tales como antioxidantes (agentes para neutralizar los extremos de las cadenas en el origen de la despolimerización o cadenas de comonomeros capaces de detener la propagación de la despolimerización), agentes de desmoldeo (talco, solución de parafina, silicona), antihidrolizados, biocidas, agentes anti-UV (óxido de titanio, triazina, benzotriazol) y/o retardantes de llama (antimonio, compuestos de fósforo, boro, nitrógeno).

Por "agente retardante de llama", se entiende un compuesto que tiene la propiedad de reducir o impedir la combustión o el calentamiento de los materiales que impregna o recubre, se habla de retardante de llama o fuego. Se pueden citar, por ejemplo, solos o en mezcla, grafito, silicatos, boro, derivados halogenados o de fósforo tales como Tris (1-cloro-2-propil) fosfato (TCPP), trietilenfosfato (TEP), ésteres fosfato de triarilo, polifosfato de amonio, fósforo rojo, trishalogenarilo y mezclas de los mismos.

Un ejemplo de composición según la invención que permite obtener una espuma rígida de celdas cerradas se formula típicamente con un índice de 115, es decir, una relación NCO/OH de 1,15. Típicamente, dicha composición comprende al menos de 50 a 100 partes de un poliéster polioliol según la invención, de 0 a 50 partes de un copolioliol, de 150 a 500 partes de un poliisocianato, de 0,5 a 5 partes de un catalizador, típicamente de un catalizador de amina tales como dimetilciclohexilamina, de 0,5 a 6 partes de un agente de expansión tal como agua, de 0 a 5 partes de un estabilizador tal como un copolímero de poliéter-polisiloxano y de 0 a 20 partes de un retardante de llama.

Una espuma rígida de poliuretano de celdas cerradas incluye, por ejemplo, 100 partes de un polioliol de poliéster, 270 partes de un poliisocianato, 2 partes de un catalizador de amina como la dimetilciclohexilamina, 6 partes de un agente de expansión como el agua, 2,5 partes de un estabilizador como un copolímero de poliéter-polisiloxano y 10 partes de un retardante de llama.

Un ejemplo de composición que permite obtener una espuma rígida de poliisocianurato de celdas cerradas se formula típicamente con un índice mínimo de 200 o un mínimo de 300, es decir, una relación NCO/OH superior a 2,0 o superior a 3, preferiblemente un índice comprendido entre 250 y 450, aún más preferiblemente comprendido entre 300 y 400, es decir, una relación NCO/OH preferiblemente comprendida entre 2,5 y 4,5, aún más preferiblemente comprendida entre 3,0 y 4,0. Una composición que permite obtener una espuma rígida de poliisocianurato de celdas cerradas comprende, por ejemplo, de 50 a 100 partes del poliéster polioliol según la invención, de 0 a 50 partes de un copolioliol, de 150 a 500 partes de un poliisocianato, 0,1 a 13 partes de al menos un catalizador, preferiblemente dos catalizadores, normalmente un catalizador de amina y un carboxilato de potasio (por ejemplo, en una proporción de catalizador de amina/carboxilato de potasio de 0,5 a 2), 0 a 20 partes de un agente de expansión como un isómero de pentano, 0 a 8 partes de un estabilizador y 0 a 20 partes de un retardante de llama.

Normalmente, una composición que permite obtener una espuma rígida de poliisocianurato de celdas cerradas comprende, por ejemplo, 100 partes del poliéster polioliol según la invención; 173 partes de un poliisocianato tal como diisocianato de polidifenilmetileno; 0,5 partes de un catalizador de amina tal como dimetilciclohexano; 2,5 partes de un carboxilato de potasio tal como 2-etilhexanoato de potasio; 18 partes de un agente de soplado como un isómero de pentano; 2,5 partes de estabilizador y 10 partes de retardante de llama.

Las espumas de poliuretano o de poliisocianurato rígido se utilizan, por ejemplo, como paneles rígidos para el aislamiento térmico, típicamente, de edificios.

Una composición que permite obtener una espuma de poliuretano flexible tiene típicamente un índice de 100 a 120 y comprende, por ejemplo, 40 al 60% en masa de un poliéster polioliol según la invención, 1 al 10% en masa de agua típicamente hinchable, 40 al 60% en masa de poliisocianato tal como diisocianato de tolueno, del 0 al 5% en masa de un estabilizador, del 0,1 al 5% en masa de al menos un catalizador.

Una composición de espuma de poliuretano flexible comprende, por ejemplo, 100 partes del poliéster polioliol según la invención; 5 partes de agente de expansión como agua; 50 partes de poliisocianato como diisocianato de tolueno, 1 parte de estabilizador como Tegostab BF 2370; 0,2 partes de catalizador tal como dilaurato de dibutilestaño.

Por lo general, las espumas de poliuretano flexibles se utilizan para colchones, asientos de automóviles, muebles, aislamiento fónico y acústico.

Por "elastómero", como en la expresión "elastómero de poliuretano", se entiende un material que tiene propiedades elásticas que pueden sufrir grandes deformaciones y volver a su estado inicial sin pérdida de propiedades. Una composición que permite obtener un elastómero de poliuretano comprende típicamente un poliéster polioliol según la invención o un polímero según la invención típicamente, un prepolímero según la invención, un poliisocianato y al menos un copolioliol, preferiblemente un diol.

Normalmente, una composición que permite obtener un elastómero de poliuretano tiene una relación NCO/OH comprendida entre 0,1 y 3; preferiblemente entre 0,5 y 2.

Ventajosamente, una composición que permite obtener un elastómero comprende del 3 al 15% en masa de poliisocianato tal como el 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), del 25 al 75% en masa de un polímero de poliéster poliol según a la invención con una masa molar preferiblemente comprendida entre 2000 y 6500 g/mol; 10 al 30% en masa de un copoliol típicamente un diol tal como un diol C3 a C8. Ventajosamente, dicho poliéster poliol forma los segmentos flexibles del elastómero, y el diol asociado al poliisocianato, los segmentos rígidos del elastómero.

Por "revestimiento" tal como en la expresión "revestimiento de poliuretano", se entiende un material destinado a recubrir una superficie con vistas a su protección, puede ser, por ejemplo fino y resistente o grueso para absorber los golpes.

Normalmente, una composición que permite obtener un revestimiento de poliuretano tiene una relación NCO/OH superior a 1, preferiblemente entre 1,1 y 3.

Un ejemplo de composición que permite obtener un revestimiento de poliuretano comprende:

- 10 al 60% en masa de un polímero según la invención típicamente, un prepolímero resultante de la reacción entre un poliéster poliol de la invención preferiblemente con una masa molar de 2000 g/mol y un poliisocianato tal como 4,4'-MDI; la relación de polímero NCO/OH según la invención es típicamente > 1, estando la relación comprendida entre 1,1 y 3,

- 0 al 5% en peso de pigmentos o pasta de pigmentos tales como, por ejemplo, pigmentos azoicos,

- 0 al 2% en masa de un catalizador, por ejemplo, dilaurato de dibutilestano (DBTDL)

- opcionalmente, 0 al 5% de aditivos tales como, por ejemplo:

- 0 al 5% en peso de aditivos reológicos tales como, por ejemplo, disolventes o diluyentes reactivos, o espesantes;

- 0 al 5% en masa de aditivos funcionales tales como antiespumantes, antifúngicos o sus mezclas.

Por "aditivos reológicos", se entienden aditivos que tienen la función de aumentar o reducir la viscosidad de la composición, se trata de disolventes, diluyentes o espesantes, se puede citar, por ejemplo, el etilenglicol.

Por "aditivos funcionales", se entienden compuestos que confieren a la composición una funcionalidad particular tales como agentes antiespumantes y en particular poliéteres de polisiloxano tales como Tergitol L (Dow), agentes antifúngicos tales como por ejemplo pentaclorofenol.

Ventajosamente, la polimerización de la composición que comprende el prepolímero según la invención comienza después de la aplicación de dicha composición de revestimiento sobre un soporte para obtener un revestimiento reticulado. Normalmente, la reacción de polimerización tiene lugar con humedad en el aire.

Por "adhesivo" o "composición adhesiva", se entiende una composición que permite la adhesión entre dos compuestos, superficies u objetos, un ejemplo de composición adhesiva comprende un poliéster poliol de la invención, un poliisocianato con una relación NCO/OH comprendida entre 1 y 1,6 y un catalizador tal como dilaurato de dibutilestano típicamente al 0,05% p/p.

La invención también se refiere a un procedimiento para obtener una espuma, un revestimiento, un adhesivo o un elastómero de poliuretano o poliisocianurato que comprende una etapa de obtención de un poliéster poliol según la invención o de un prepolímero según la invención, una etapa de adición de al menos un poliisocianato, al menos un agente de expansión, un estabilizador y al menos un catalizador de reacción, y una etapa de polimerización y, opcionalmente, un retardador de llama.

La invención se refiere, finalmente, a una utilización de un poliéster poliol según la invención elegido ventajosamente entre diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol, disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol o sorbitol-diadipato-sorbitol en la fabricación de una espuma, revestimiento, adhesivo o elastómero de poliuretano o poliisocianurato.

Aunque tienen distintos significados, las expresiones "que comprende", "que contiene", "que abarca" y "que consiste en" se han utilizado indistintamente en la descripción de la invención, y pueden sustituirse unos por otros. La invención se comprenderá mejor con la lectura de las siguientes figuras y ejemplos dados únicamente a modo de ejemplo.

Figuras

La Figura 1 corresponde a los espectros de RMN ^{13}C del intermedio de reacción biácida común a todos los polioles de poliésteres, en donde $\text{Y}=\text{Y}'=\text{ácido adípico}$ (Figura 1a), espectro de RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol (Figura 1b), espectro de RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol (Fig. 1c), espectro de RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (Fig. 1d).

- 5 La Figura 2 corresponden a espectros RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol (Fig. 2a), espectros de RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol (Fig. 2b), espectros de RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol (Fig. 2c), espectros de RMN ^{13}C del diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol (Fig. 2d).

Ejemplos

Ejemplo 1

10 1.1 Materiales y métodos:

D-sorbitol comercializado por TEREOS SYRAL (sorbitol sup. 98%, agua inf. 0,5%, azúcares reductores inf. 0,1%); 1,4-butanodiol (99%), 1,10-decanodiol, 1,2-etanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-octanodiol, 1,12-dodecanodiol son comercializados por SIGMA ALDRICH; 1,8-octanodiol (98%) y glicerol son comercializados por la empresa FLUKA; ácido adípico (99%) comercializado por la empresa ACROS ORGANICS; 1,3-propanodiol por ALFA AESAR y ácido succínico (grado técnico) comercializado por la empresa BIOAMBERT.

El sorbitol y el ácido adípico se secan en estufa a presión reducida a 45 °C durante la noche y luego se almacenan en un desecador al vacío. Los demás productos se utilizan tal cual.

Síntesis de diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol (bis(2-hidroxietil)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

- 20 En un matraz de tres bocas (tres bocas trituradas 29:32) de 250 mL, se introducen 10,00 g de sorbitol (0,0549 mol) y 16,03 g de ácido adípico (0,11 mol). La entrada de argón se fija en la primera boca del matraz de tres bocas, en la segunda (boca central) se fija el sistema completo de destilación de columna corta. Finalmente, la tercera y última boca se tapona mediante un tapón perforable tipo septo para permitir futuras inyecciones en el medio de reacción. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 revoluciones por minuto (rpm) que se incrementarán a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 6,83 g de 1,2-etanodiol (0,11 mol) usando una jeringa de 12 mL, luego se continúa la reacción durante 6 horas para un tiempo total de reacción de 9 horas. A las 8:00 y 9:00 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

Síntesis de diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol (bis(3-hidroxipropil)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

- 35 En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 2,00 g de sorbitol (0,0110 mol), 3,2 g de ácido adípico (0,0219 mol) y un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm que se incrementará a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 1,67 g de 1,3-propanodiol (0,0219 mol) utilizando una jeringa de 12 mL, luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

Síntesis de diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (bis(4-hidroxibutil)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

- 45 En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 10,00 g de sorbitol (0,0549 mol) y 16,03 g de ácido adípico (0,11 mol), así como un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm que se incrementará a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 9,98 g de 1,4-butanodiol (0,11 mol) utilizando una jeringa de 12 mL y luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

Síntesis de diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol (bis(6-hidroxihexil)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 2,00 g de sorbitol (0,0110 mol) y 3,2 g de ácido adípico (0,0219 mol), así como un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm que se incrementará a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 9,98 g de 1,6-hexanodiol (0,0219 mol) utilizando una jeringa de 12 mL, luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

- 10 Síntesis de diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol (bis(8-hidroxiocetil)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 1,000 g de sorbitol (0,00549 mol), 1,603 g de ácido adípico (0,01098 mol) y un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C bajo atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm y luego a 350 rpm una vez que el medio de reacción es completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 1,605 g de 1,8-octanodiol (0,01098 mol), luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo total de reacción de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

- 20 Resumen de diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol (bis(10-hidroxiciclo)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 1,000 g de sorbitol (0,00549 mol) y 1,603 g de ácido adípico (0,01098 mol), así como un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y con agitación suave a 100 rpm y luego a 350 rpm una vez que el medio de reacción es completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 1,910 g de 1,10-octanodiol (0,01098 mol) y luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

- 30 Síntesis de diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol (bis(12-hidroxiciclo)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)diadipato)

En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 5,00 g de sorbitol (0,0274 mol) y 8,015 g de ácido adípico (0,0549 mol), así como un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm que se incrementará a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 11,089 g de 1,12-dodecanodiol (0,0549 mol) utilizando una jeringa de 12 mL y luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

- 40 Síntesis de disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (bis(4-hidroxiutilo)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxihexano-1,6-diil)disuccinato)

En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 10,00 g de sorbitol (0,0549 mol) y 12,95 g de ácido succínico (0,11 mol), así como un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm que se incrementará a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 9,98 g de 1,4-butanodiol (0,11 mol) utilizando una jeringa de 12 mL, luego se continúa la reacción durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

- 50 Síntesis de sorbitol-diadipato-disorbitol (2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahidroxihexilo ((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxi-6-((6-oxo-6-(((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5,6-pentahidroxihexil)oxi)hexanoil)oxi)hexil)adipato

En un matraz de tres bocas de 250 mL, se introducen 10,00 g de sorbitol (0,0549 mol) y 16,03 g de ácido adípico (0,11 mol), así como un agitador magnético. El montaje del matraz de tres bocas y del sistema de destilación se realiza como antes. El medio de reacción se lleva a 150 °C en atmósfera inerte (argón) y bajo agitación suave a 100 rpm que se incrementará a 350 rpm una vez que el medio de reacción esté completamente viscoso. Después de tres horas de reacción, se inyectan 20,0 g de sorbitol (0,11 mol) utilizando una jeringa de 12 mL, luego se continúa la reacción

durante 6 horas, es decir, un tiempo de reacción total de 9 horas. A las 3:30 y 6:30 horas de reacción, se realizan dos pasajes al vacío de 30 segundos y 1 minuto, respectivamente, para extraer el agua producida por la reacción de policondensación. Después de cada pasaje al vacío, el medio de reacción se lleva de nuevo bajo atmósfera inerte y a presión atmosférica.

- 5 Síntesis de diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (bis(4-hidroxibutil)O,O'-((2R,3R,4R,5S)-2,3,4,5-tetrahidroxi-hexano-1,6-diil) diadipato) y adipato de 1,4-butanodiol-sorbitol modificado en el reactor:

La reacción se lleva a cabo en un reactor estanco de acero inoxidable equipado con una paleta agitadora en forma de U, un Dean Stark que tiene una salida en la parte superior del condensador para poder acoplarle una bomba de vacío y una salida inferior para recuperar los condensados, una entrada y salida de gas inerte. En el reactor, se introducen en estado de polvo sorbitol y ácido adípico en una relación molar 1/2 (sorbitol/ácido adípico). El reactor se coloca bajo una atmósfera inerte y luego se comienza a calentar. Cuando la temperatura alcanza los 100 °C, se inicia progresivamente la agitación hasta 170 rpm. Cuando la temperatura alcanza los 150 °C, se inicia la reacción y se continúa durante 3 horas. Después de 3 horas, se introduce en el reactor 1,4-butanodiol (denominado en adelante diol) en una relación molar (1,4-butanodiol/sorbitol) de 2,2/1. Cuando la temperatura del medio de reacción vuelve a 150 °C (agitación todavía mantenida a 170 rpm, atmósfera inerte) se añade el diol después de 2:30 horas, luego se realiza un paso bajo vacío parcial por un período de un minuto, después se vuelve a poner la presión atmosférica bajo atmósfera inerte. 4:30 horas después de la adición de los dioles, se realiza un nuevo enjuague de vacío parcial durante 2 minutos y luego se vuelve a poner la presión atmosférica bajo una atmósfera inerte. 6 h 15 min después de la introducción del diol (es decir, un tiempo de reacción total de 9 h 15 min a 150 °C), el reactor se detiene y el producto de reacción se recupera caliente para tener una pérdida mínima durante la transferencia de material del reactor al embalaje del producto.

1.2 Preparación de muestras para la medición del índice de hidroxilo (HOI)

La medición del índice de hidroxilo se realizó de acuerdo con la norma ASTM 4274-99, en la que se reemplazó la titulación colorimétrica por una titulación pH-métrica. Más particularmente, la medición se llevó a cabo como sigue. En un matraz de una boca de 250 mL, se pesa aproximadamente 1 g de muestra con una precisión de 1 mg. Se añaden 20 mL de una solución reactiva de anhídrido ftálico 1 N en piridina usando una pipeta volumétrica de 20 mL y luego el sistema se somete a reflujo durante 45 min a 130 °C. Después de haber enfriado la mezcla, se introducen 10 mL de piridina a través de la parte superior del condensador y luego el contenido del matraz se transfiere a un vaso de precipitados alto de 150 mL para la titulación. Luego se agregan 20 mL de piridina y 30 mL de agua antes de titular con hidróxido de potasio en agua a 1 N usando el titulador automático.

1.3 Preparación de muestras para análisis de RMN ³¹P

Se introducen alrededor de 10-15 mg de polioli en una botella de 4 mL, a la que se añaden 400 µL de disolvente (piridina/CDCl₃ relación 1,6/1, v/v), la mezcla se deja en agitación magnética durante 2 min. A continuación, se añaden 100 µL de una solución estándar (1 mmol de N-hidroxinaftalimida en 10 mL de disolvente y 50 mg de acetato de Cr(III)) y 100 µL de reactivo de fósforo (2-cloro-1,2,3-dioxafosfolano). El conjunto se deja en agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas antes del análisis de RMN ³¹P.

1.4 Neutralización de polioles a base de sorbitol

La reacción de policondensación durante la síntesis de los diferentes polioles no permite alcanzar tasas de conversión del 100% de las trazas residuales de ácido sin reaccionar que se encuentran entonces en el producto final. Para superar esto, se han considerado tres tipos de neutralización. Dos neutralizaciones clásicas del tipo ácido-base con sosa o potasa para neutralizar los residuos ácidos por simple reacción ácido-básica y neutralización con hexan-1-ol o esterificación con un mono-alcohol.

a) Neutralización con hidróxido de sodio (NaOH)

En un matraz de una boca de 250 mL, se introducen: 50,4 g de adipato de 1,4-butanodiol-sorbitol, 2,065 g de NaOH correspondientes a la acidez residual por neutralizar (determinada por titulación), así como 60 mL de etanol para diluir el medio. El matraz está equipado con un bulbo condensador y el medio se calienta a 60 °C. El tiempo de reacción es de una hora. A continuación, el producto de reacción se destila con un puente de destilación para extraer el etanol y recuperar el polioli inicial neutralizado.

b) Neutralización por potasa (KOH)

En un matraz de una boca de 250 mL, se introducen: 49,9 g de adipato de 1,4-butanodiol-sorbitol, 2,89 g de KOH correspondientes a la acidez residual por neutralizar (determinada por titulación), así como 60 mL de etanol para diluir el medio. El matraz está equipado con un bulbo condensador y el medio se calienta a 60 °C. El tiempo de reacción es de una hora. A continuación, el producto de reacción se destila con un puente de destilación para extraer el etanol y recuperar el polioli inicial neutralizado.

c) Neutralización con hexanol

En un matraz de una boca de 250 mL, se introducen: aproximadamente 23,3 g de adipato de 1,4-butanodiol-sorbitol, así como 170 mL de hexanol. El matraz está equipado con un puente de destilación que permite el reflujo del hexanol y la eliminación del agua producida por la reacción, luego el medio se lleva a reflujo durante la noche. A continuación, el producto de reacción se destila al vacío a 130 °C con un puente de destilación.

5 1.5 Caracterización de los productos obtenidos

Las masas molares y los índices de polidispersidad se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño en cloroformo usando cromatografía líquida Shimadzu. Las columnas utilizadas son PLGel Mixed-Cet PLGel de 100A. Se utiliza un detector de índice de refracción diferencial. Se utiliza cloroformo como eluyente a un caudal de 0,8 mL/min. El aparato está calibrado con patrones lineales de poliestireno con masas molares que oscilan entre 162 y 1 650 000 g/mol.

Los cálculos de las masas moleculares medias y de los índices de polidispersidad en detección RI o UV se realizan según una curva de calibración con patrones de poliestireno o metacrilato de polimetilo.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en el TGA Q5000 de TA Instrument y los análisis se realizaron utilizando el software Universal Analysis 2000. La rampa de calentamiento se establece a 10 °C/min desde 25 °C a 600 °C bajo un flujo constante de aire reconstituido o helio a 25 mL/min.

Los análisis calorimétricos diferenciales (DSC) se llevan a cabo utilizando un DSC Q200 de TA Instrument. Las rampas de calentamiento se fijan a 10 °C/min y las rampas de enfriamiento a 5 °C/min entre -85 °C y 160 °C bajo un flujo de N₂ fijado en 25 mL/min. Los datos se analizan utilizando el software Universal Analysis 2000.

Las titulaciones por retroceso se llevan a cabo utilizando un titulador automático TitroLine 7000 suministrado por SI Analytix. El titulador utilizado se obtiene de concentrados volumétricos (Fixanal) suministrados por Fluka Analytical.

La resonancia magnética del fósforo (³¹P) se realizó en un espectrómetro Bruker Advance 3400MHz. La ventana espectral se centra en 22677 Hz y tiene un ancho de 100 ppm (partes por millón). El tiempo de relajación se fija en 2 segundos y el número de escaneos registrados es de 128.

La resonancia magnética del protón se realizó en el mismo espectrómetro con un número de barridos de 128.

La espectroscopia infrarroja se realizó con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier Nicolet 380 (Thermo Electron Corporation). El dispositivo está equipado con un módulo de análisis de reflexión total atenuada (ATR) en diamante con una resolución de 4 cm⁻¹, se realizan 64 escaneos de análisis por muestra con corrección ATR específica de diamante.

Las medidas reológicas se realizaron en un reómetro Anton Paar Physica MCR 301 de geometría de cono plano de 25 mm de diámetro y cámara de efecto Peltier. El programa de análisis consta de tres pasos:

- 1: una rampa de temperatura de 0 °C a 50 °C a 0,1 °C/min y una velocidad de cizallamiento constante de 10 s⁻¹

- 2: una velocidad de exploración de 0,001 s⁻¹ a los 100 s⁻¹ a una temperatura constante de 20 °C

- 3: una velocidad de exploración de cizallamiento que oscila entre 0,001 s⁻¹ a los 100 s⁻¹ a una temperatura constante de 25 °C.

Ejemplo 2 Resultados

2.1 Análisis de la estructura de los productos obtenidos y rendimientos

Los procedimientos de síntesis implementados permitieron obtener las siguientes 9 moléculas:

disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol

sorbitol-diadipato-sorbitol

diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol

diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol

diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol

diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol

diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol

diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol

diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol

El procedimiento según la invención permite obtener los productos anteriores con rendimientos comprendidos entre el 80 y el 90%. Los productos sintetizados tienen diferentes aspectos macroscópicos, por ejemplo:

diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol: líquido viscoso ligeramente amarillo

5 diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol: líquido viscoso ligeramente amarillo

diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol: líquido viscoso ligeramente amarillo

diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol: gel sólido amarillento

diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol: cera naranja

diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol: cera blanquecina

10 diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol: cera beige

2.1.1 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

15 Diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol, fueron analizados por FT-IR. Para cada producto, fueron observadas las bandas de absorción características de las funciones hidroxilo (banda ancha a 3999 cm^{-1}), cadenas de carbono (banda de absorción a 2940 cm^{-1}) y la banda correspondiente a las funciones éster (banda fina e intensa a 1725 cm^{-1}). La presencia de estas bandas de absorción, más particularmente las de la función éster, confirma que efectivamente se ha producido la reacción de esterificación y que la estructura de los polioles es efectivamente del tipo poliéster poliol portador de las funciones hidroxilo necesarias para la formulación de espuma PUR y PIR.

20 No surge ningún coproducto de reacción del análisis FT-IR, las funciones ácidas residuales no son visibles en FT-IR porque se fusionan en el pie de la banda de absorción característica de las funciones éster. Comparado con los procedimientos de la técnica anterior, el procedimiento de la presente invención induce muy poca o ninguna ciclación del sorbitol. De hecho, no hay banda de absorción a 1068 cm^{-1} . No se observa la característica de la ciclación del sorbitol. No obstante, es posible que estos fenómenos de ciclación estén presentes en forma minoritaria y, por lo tanto, sean indetectables por estar por debajo del límite de detección del método utilizado, o por la superposición de la señal en cuestión con otras bandas de absorción en la zona comprendida entre 1500 y 940 cm^{-1} .

2.1.2 Análisis de los resultados por RMN protónica (RMN- ^1H)

30 El análisis por resonancia magnética de protones de todos los polioles sintetizados permite seguir el progreso de la reacción siguiendo la evolución del pico correspondiente al protón en α del enlace éster formado a $2,3\text{ ppm}$ y el del protón en α del ácido función consumida a $2,2\text{ ppm}$. Esto permite determinar los diferentes tiempos característicos de las reacciones de esterificación involucradas. Durante la primera parte de la síntesis cuando la intensidad relativa del pico correspondiente a la función ácida ha disminuido a la mitad, se obtiene el intermedio de reacción deseado con un rendimiento del 100% y corresponde al momento de inyección del diol terminal. Al final de la reacción, la relación de los dos picos proporciona información sobre el progreso de la reacción entre el intermedio de reacción y el diol. El avance máximo alcanzado es del 85%.

2.1.3 Análisis de los resultados por RMN de carbono (RMN- ^{13}C)

40 El análisis de resonancia magnética del carbono permite asignar todos los átomos de carbono presentes en la molécula a un desplazamiento químico. Este análisis permite determinar la estructura carbonada de los diferentes polioles sintetizados. Los intervalos de desplazamientos químicos que sirven de referencia para el análisis de los diferentes espectros son los siguientes:

Tabla 1: Desplazamientos químicos de los diferentes carbonos presentes en los polioles de poliésteres

Desplazamientos químicos en ppm	Carbono correspondiente
23 a 26	Cadenas de carbono no funcionalizadas
27 a 35	Cadenas de carbono cerca de funciones éster o alcohol
60 a 62	Carbono con una función hidroxilo primaria terminal
62 a 64	Carbono en α del éster en la cadena de sorbitol
64 a 75	Cadena de carbono del sorbitol (señal débil)
172 a 173	Carbonilo

A partir de estos datos, se determinaron las estructuras químicas de los poliésteres polioles sintetizados analizando los espectros obtenidos (Figuras 1a a 1d y Figuras 2a a 2d).

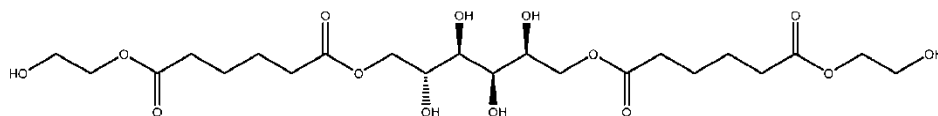
2.1.4 Análisis de resultados por RMN de fósforo 31

- 5 El análisis por resonancia magnética del fósforo 31 de todos los poliésteres polioles sintetizados permite determinar con precisión las cantidades de funciones ácidas residuales en los polioles de poliésteres, así como la cantidad de funciones hidroxilo totales al liberarse del impedimento estérico.

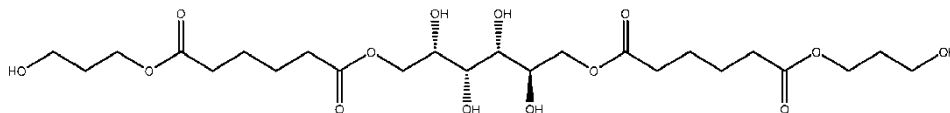
Tabla 2: Índices de hidroxilo y ácido determinados por análisis RMN-³¹P

Poliol	Mmol g ⁻¹ de OH	IOH	Mmol g ⁻¹ de COOH	IA
1	10,37	581,8	0,60	33,7
2	11,21	628,9	0,40	22,4
3	10,52	590,2	0,42	48
4	9,03	506,6	0,33	18,5
5	8,24	462,3	0,4	22,4
6	7,84	439,8	0,22	12,3
7	8,7	488	0,20	11,22

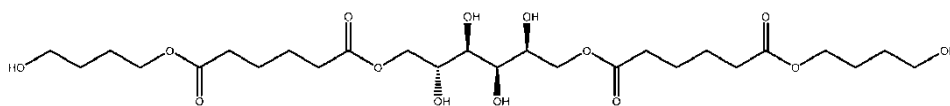
10 2.1.5 Estructura de las moléculas obtenidas



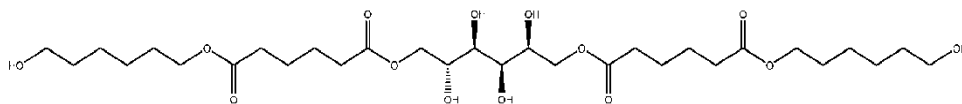
a: diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol (526 g/mol)



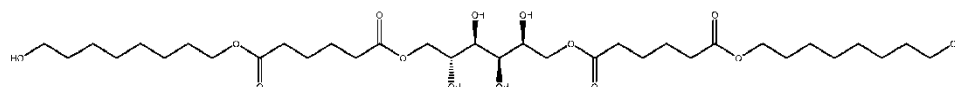
b: diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol (554 g/mol)



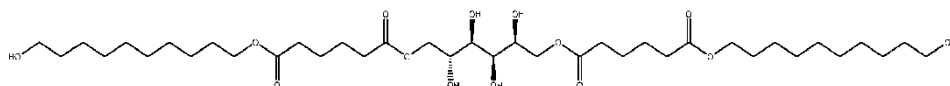
15 c: diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (582 g/mol)



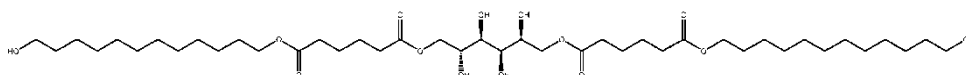
d: diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol (638 g/mol):



20 e: diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol (694 g/mol):



f: diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol (750 g/mol):



g: diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol (806 g/mol):

h: disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (526 g/mol):

i: sorbitol-diadipato- disorbitol (766 g/mol):

- 5 Las caracterizaciones realizadas confirman que los poliésteres polioles sintetizados tienen una arquitectura bien definida de acuerdo con los protocolos de operación en dos etapas empleadas para estructurar las moléculas. Las estructuras químicas de (a) diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol (526 g/mol), (b) diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol (554 g/mol), (c) diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (582 g/mol), (d) diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol (638 g/mol), (e) diadipato de bis(1,8-octanodiol)-sorbitol (694 g/mol), (f) diadipato de bis(1,10-decanodiol)-sorbitol (750 g/mol), (g) diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol (806 g/mol), (h) disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol (526 g/mol), (i) sorbitol-diadipato-disorbitol (766 g/mol). Las estructuras químicas de los polioles obtenidos se encuentran a continuación con la fórmula química general $C_aH_bO_c$ con $22 \leq a \leq 42$, $38 \leq b \leq 78$, $14 \leq c \leq 22$.

2.2 Caracterización de las propiedades de los polioles de poliésteres

2.2.1 Análisis DSC

- 15 Las caracterizaciones térmicas de tipo DSC permiten determinar la cristalinidad o no del poliéster polioli obtenido midiendo una temperatura de fusión (Tf) y una temperatura de transición vítrea (Tg). Tener polioles de poliéster amorfos (ausencia de Tf) con una Tg baja (por debajo de la temperatura ambiente) es particularmente ventajoso porque asegura que los poliésteres polioles no sufrirán un cambio de estado durante la formulación.

Tabla 3: Temperaturas de transición vítrea (Tg) y fusión (Tf) de polioles

Naturaleza del polioli	Tg (°C)	Tf (°C)
diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol	-25	/
diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol	-27	/
diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	-48	/
diadipato de bis(1,6-hexanodiol)sorbitol	-53	/
diadipato de bis(1,8-octanodiol)sorbitol	/	23
diadipato de bis(1,10-decanodiol)sorbitol	-75	0-50
diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol	/	30-40
disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	-40	/
sorbitol-diadipato-sorbitol	-10	/

Así, entre todas las moléculas sintetizadas, solo tres tienen punto de fusión y, por lo tanto, están en forma cristalina: adipato de 1,8-octanodiol-sorbitol, adipato de 1,10-decanodiol-sorbitol y diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol. Los otros polioles tienen Tg a temperaturas por debajo de 0 °C (ver Tabla 3).

- 25 Las bajas Tg y la ausencia de cristalización y temperaturas de fusión de los siguientes tres polioles: diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol y diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol permiten afirmar que estos polioles permanecerán líquidos viscosos a temperatura ambiente y, por lo tanto, en particular a las temperaturas de uso de las espumas de poliuretano, aplicación preferida de la invención (20-25 °C). Los otros polioles que no tienen Tf, a saber, diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol, disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol y sorbitol-diadipato-sorbitol. Permanecerán viscosos (aspecto ceroso) a temperatura ambiente (20-25 °C). Los tres polioles que exhiben una Tf son ambos sólidos a temperatura ambiente, lo que indica que se recomienda un uso en una aplicación diferente a la formación de espuma como, por ejemplo, revestimientos, adhesivos o elastómeros. De hecho, durante las operaciones de espumado, el polioli debe poder mezclarse con un poliisocianato a 20-30 °C, no se recomiendan productos cristalinos con temperaturas de fusión superiores a 15 °C. Así, el diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol, el diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol y el diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol son especialmente ventajosos en un amplio abanico de aplicaciones y más particularmente espumante. Los demás poliésteres polioles pueden estar destinados a aplicaciones del tipo elastómero, adhesivo o revestimiento.

2.2.2 Análisis termogravimétrico (ATG)

El ATG permite determinar las etapas de pérdida de masa y degradación de polioles de poliéster.

El análisis de los resultados muestra una degradación en dos etapas. Así, todos los polioles analizados se degradan en dos etapas (ver Tabla 4).

Tabla 4: Temperaturas de degradación de polioles

Naturaleza del poliol	Primera degradación		Segunda degradación
	Intervalo de temperatura	% de pérdida de peso	Intervalo de temperatura
diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol	50-130	7	150-450
diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol	50-135	8	135-450
diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	40-130	7	130-450
diadipato de bis(1,6-hexanodiol)sorbitol	40-162	11	162-450
diadipato de bis(1,8-octanodiol)sorbitol	40-175	12	175-500
diadipato de bis(1,10-decanodiol)sorbitol	40-200	16	200-450
diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol	40-210	19	210-475
disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	40-160	9	160-475
sorbitol-adipato-sorbitol	40-125	4	125-500

5

Durante la formulación de espumas de poliuretano, la reacción involucrada es exotérmica y el medio de reacción alcanza temperaturas de 100 °C durante el procedimiento. Por lo tanto, los polioles de poliéster utilizados deben ser estables hasta 100 °C.

10 La primera etapa alrededor de 100 °C corresponde a una pérdida de masa relacionada con la pérdida de agua residual en forma de vapor y la pérdida aún en forma de vapor de monómeros residuales que no han reaccionado durante la síntesis de la molécula. La pérdida de estas pequeñas moléculas no es un inconveniente para la formulación de espumas de poliuretano ya que están presentes en pequeñas cantidades y son extremadamente reactivas con los isocianatos utilizados en la formulación de espumas de poliuretano. Por lo tanto, habrán reaccionado sin incidentes en el resto del procedimiento antes de la evaporación, antes de que el medio de reacción alcance los 100 °C.

15 La segunda degradación corresponde a la degradación del poliol de poliéster. La degradación más descrita en la literatura es la escisión de la cadena a través del átomo de hidrógeno β del enlace éster, o α (fenómeno menos importante). También habrá reacciones intramoleculares (backbiting) que conducen a la ciclación de cadenas o ciclación de moléculas (resultante de una primera degradación, por ejemplo), etc. Esto corresponde a las temperaturas a las que el poliéster poliol se degradará y perderá sus propiedades. En consecuencia, esta temperatura es indicativa de la estabilidad del producto obtenido para estos usos futuros.

20

Todos los poliésteres polioles sintetizados son estables por encima de los 100 °C, por lo que todos pueden ser utilizados para la formulación de una espuma, un elastómero, un adhesivo o un revestimiento en cuanto a sus propiedades térmicas.

2.2.3 Análisis reológicos de los productos obtenidos

25 Los estudios reológicos (Tabla 5) permiten determinar la viscosidad de los polioles sintetizados en función de la temperatura y su carácter newtoniano o no en función de la velocidad de cizallamiento.

Tabla 5: Estudio reológico

Polioles	Viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento a 20 °C		Viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento a 25 °C	
	Viscosidad (Pa.s)	Tipo de fluido	Viscosidad (Pa.s)	Tipo de fluido
diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol	125,5 ± 1,7	newtoniano	68,2 ± 0,5	newtoniano
diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	44,6 ± 1,2	newtoniano	24,3 ± 0,2	newtoniano
diadipato de bis(1,6-hexanodiol)sorbitol	48,7 ± 1,2	newtoniano	27,16 ± 1,7	newtoniano
diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol glicerol modificado	5,3 ± 0,4	newtoniano	3,4 ± 0,2	newtoniano

Poliol	Viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento a 20 °C		Viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento a 25 °C	
	Viscosidad (Pa.s)	Tipo de fluido	Viscosidad (Pa.s)	Tipo de fluido
proporción modificada de diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol 2,1 a 1,4 BDO	12,2 ±1,5	newtoniano	7,3 ± 0,5	newtoniano

Estos resultados muestran que los productos obtenidos, a saber, diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol, diadipato de bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol y diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol modificado con glicerol y la relación 2,1 a 1,4BDO tienen características particularmente ventajosas para su uso en todas las aplicaciones que utilizan convencionalmente productos derivados del petróleo como espumas, elastómeros, adhesivos o revestimientos de poliuretano debido a su viscosidad suficientemente baja (carácter líquido) que les permite mezclarse a temperatura ambiente con los otros componentes de la formulación. El diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol tiene una alta viscosidad a 20 °C, sin embargo, su caída de viscosidad a 25 °C podría permitir el uso de este poliéster polioli a esta temperatura en tales formulaciones. Los otros polioles de poliéster no han sido sometidos a análisis de viscosidad a 20 °C y 25 °C porque son céreos (sólidos) a estas temperaturas (ver Tabla 3), lo que hace que su uso en la formulación de espumas de poliuretano sea menos interesante pero irrelevante para formulaciones de elastómeros, adhesivos o revestimientos, ya que la mezcla de la formulación se puede realizar a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

2.2.4 Análisis del índice de hidroxilos (IOH)

La medición del índice de hidroxilo se utiliza en particular para la elaboración de espumas de poliuretano. Permite evaluar la proporción de isocianato en la formulación de espuma de poliuretano.

La síntesis de polioles que comprenden numerosos grupos hidroxilo de diferente naturaleza (primarios y secundarios) dificulta la titulación en términos de impedimento estérico para los grupos hidroxilo secundarios colocados uno al lado del otro sobre los grupos sorbitol. Así, los índices de hidroxilos (IOH) presentados en la Tabla 6 reflejan el número de hidroxilos accesibles y tenidos en cuenta para la formulación de espuma de poliuretano.

Tabla 6: IOH de polioles sintetizados

Naturaleza del poliol	IOH (mg de KOH/g)
disuccinato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	409
sorbitol-diadipato-sorbitol	692
diadipato de bis(1,2-etanodiol)-sorbitol	533
diadipato de bis(1,3-propanodiol)-sorbitol	437
diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol	400
diadipato de bis(1,6-hexanodiol)sorbitol	415
diadipato de bis(1,8-octanodiol)sorbitol	355
diadipato de bis(1,10-decanodiol)sorbitol	326
diadipato de bis(1,12-dodecanodiol)-sorbitol	311

Los intervalos de índices de hidroxilos buscados por un fabricante de espumas dependen del tipo de espuma (PUR, PIR, etc.) y la cantidad de polioles introducidos en la formulación. En general, para una espuma rígida, el intervalo se extiende de 100 a 700 mg de KOH/g. En el caso de una espuma tipo PUR, el intervalo de índice de hidroxilos (IOH) que permite obtener una red tridimensional reticulada está comprendido entre 300 y 700 mg de KOH/g, mientras que para una red tipo PIR, el intervalo de IOH debe estar comprendido entre 100 y 500 mg de KOH/g. Por lo tanto, todos los poliésteres polioles tienen índices de hidroxilos que permiten su uso en formulaciones PUR y PIR.

2.2.5 Titulación ácida de polioles

La titulación ácida de los polioles incorporados en las espumas rígidas de poliuretano se utiliza en la formulación de estas espumas porque las funciones ácidas residuales de los poliésteres polioles son capaces de inhibir los catalizadores utilizados durante la formulación de espumas rígidas de poliuretano si su cantidad es demasiado grande. Las etapas de titulación y los tres tipos de neutralización se probaron en diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol porque todas las caracterizaciones anteriores lo convierten en el poliéster polioli más adecuado para la formulación de espumas de poliuretano, en particular espumas rígidas de poliuretano.

La titulación antes y después de la neutralización permite juzgar la eficacia de esta última. La etapa de neutralización permite reducir el índice de acidez en cuatro o incluso diez en condiciones óptimas.

- 5 Se notarán diferentes puntos durante las neutralizaciones con las bases. Con hidróxido de sodio, el poliéster polioliol final es blanquecino, mientras que con hidróxido de potasio, se puede extraer un precipitado ácido-base sólido y la apariencia del poliéster polioliol no cambia. Los precipitados siempre se pueden condensar por centrifugación, pero la neutralización con potasa tiene cierta ventaja al facilitar la eliminación del complejo de potasa/ácido que precipita en aglomerados más grandes que los de la sosa.

Tabla 7: Índice de acidez antes y después de la neutralización

	Después de la síntesis	NaOH neutralizado	KOH neutralizado	Hexanol neutralizado
Índice de acidez (mg de KOH/g)	59 ± 2,3	8,3 ± 0,4	15,9 ± 1,6	24,2 ± 2

- 10 Se evalúa el índice de acidez del poliéster polioliol antes y después de la neutralización. Todos los resultados para el diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol están presentes en la Tabla 7. El índice de acidez corresponde al número de mg de KOH necesario para neutralizar todos los grupos ácido carboxílico presentes en un gramo de polioliol de poliéster. El índice de acidez se puede determinar por determinación colorimétrica con azul de metileno utilizando una solución de hidróxido de potasio de 0,1 mol/L en metanol.
- 15 Los tres tipos de neutralización permiten reducir significativamente el índice de acidez del polioliol de poliéster. Esta neutralización permite obtener una formulación de espuma rígida de poliuretano de muy buena calidad.

Ejemplo 3: Formulación de espumas de poliuretano

- 20 Las espumas de poliuretano se han obtenido utilizando polioles de poliéster a base de diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol y diadipato de bis(1,4-butanodiol)-sorbitol neutralizados. Se prepara una premezcla que contiene el polioliol y los diversos aditivos y gases de expansión y luego se le añade la cantidad necesaria de diisocianato polimérico (pMDI) (ver Tabla 8). La premezcla se obtiene por adición sucesiva de los componentes entre los que se realiza una etapa de homogeneización.

Tabla 8: Formulación de espumas rígidas de PUR

Proveedor de referencia	Indicador PUR	Poliol no neut PUR	KOH neut 2 partes cat. amina	Hexanol neut destilado PUR	NaOH neut PUR	Hexanol neut PUR
	114,4	115,0	115,0	115,0	115,0	115,0
pMDI	190,14	147,38	147,29	147,29	147,29	147,29
Poliol de control	100,00					
Sorbitol base de polioliol		100				
Poliol base sorbitol neut. NaOH					100,00	
Poliol base sorbitol neut. KOH			100,00			
Poliol base sorbitol neut. hexanol						100,00
Poliol base sorbitol neut. destilado de hexanol				100,00		
Agua	1,66	1,6	1,60	1,60	1,60	1,60
Tensioactivo poliéter polisiloxano B1048	2,50	2,5	2,56	2,56	2,56	2,50
Catalizador: dimetilciclohexilamina	2,35	1,7	2,00	2,06	2,06	2,11
Retardante de llama: TCPP	10,06	10	10,00	10,00	10,05	10,05
Agente de expansión: isopentano	15,37	11,92	13,08	13,52	13,96	15,73
TOTAL	322,08	275,10	276,53	277,03	277,52	279,28

- 25 En el contexto de formulaciones de espumas rígidas de poliuretano (PUR), se realizaron cuatro ensayos: un control industrial (poliéter estándar con una funcionalidad de 3,3 y un índice de hidroxilos de 585 mg de KOH/g), una

formulación con el poliéster polioliol a base de adipato de 1,4-butanodiol-sorbitol neutralizado con KOH, luego NaOH y neutralizado con hexanol. De hecho, este poliéster polioliol tiene la mejor viscosidad a temperatura ambiente y un bajo costo de producción (monómeros económicos y de base biológica o con base biológica) para la formulación de espumas PUR.

- 5 Las formulaciones de premezcla necesarias para realizar las mediciones de los tiempos característicos se expresan en número de partes (Tabla 8). A continuación, se añade a la premezcla la cantidad deseada de poliisocianato (tipo 4,4 MDI polimérico) (Tabla 8).

Se miden los tiempos característicos para la obtención de una espuma, a saber, el tiempo de formación de crema, hilos y pegajosidad, así como la altura de la espuma (Tabla 9).

10 Tabla 9: Características de la espuma obtenida

Tiempo característico en s	Indicador PUR	Polioliol no neut PUR	KOH neut 2 partes cat. amina	Hexanol neut destilado PUR	NaOH neut PUR	Hexanol neut PUR
Crema	10	75	15	50	14	45
Hilo	39	420	70	163	73	203
Pegajosidad	60	1500	115	299	80	346
Altura de la espuma	26,1	5	23,7	21,8	23,4	22,6

- 15 Los tiempos característicos obtenidos con los poliésteres polioles neutralizados con hidróxido de potasio y con sosa son satisfactorios, en el caso de los poliésteres polioles neutralizados con hexanol los tiempos son menos ventajosos. Así, el uso de poliéster polioliol neutralizado, en comparación con los poliésteres polioles no neutralizados, permite observar mejores cinéticas de reacción (más cortas) y una altura de espuma particularmente ventajosa, equivalente a productos no de base biológica (control PUR). Por lo tanto, se recomienda utilizar una versión neutralizada del poliéster polioliol para la formulación de espumas rígidas de poliuretano.

- 20 Utilizando un poliéster polioliol a base de sorbitol neutralizado, es posible formular una espuma de poliuretano con características cinéticas similares a las de los productos no de base biológica que se utilizan actualmente. Las espumas de mejor calidad se obtienen a partir de polioles neutralizados con potasa o sosa.

REIVINDICACIONES

1. Poliéster polioliol de la fórmula general $Rx-Ry-Z-Ry'-Rx'$, en donde:
 - Z es un alcohol de azúcar C3 a C8,
 - Ry y Ry' son diésteres de la fórmula $-OOC-C_n-COO-$ con n comprendida entre 2 y 34, y
- 5 - Rx y Rx' son monoalcoholes C2 a C12 idénticos o diferentes.
2. Poliéster polioliol de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol de azúcar Z se selecciona de glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volemitol.
3. Poliéster polioliol de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque Z es un alcohol de azúcar C4 a C7.
- 10 4. Poliéster polioliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque n está comprendido entre 3 y 22.
5. Poliéster polioliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque Rx y Rx' son monoalcoholes C3 a C8 idénticos o diferentes.
- 15 6. Procedimiento de obtención de un poliéster polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas:
 - a) una etapa de policondensación a una temperatura comprendida entre 110 y 200 °C, ventajosamente durante 5 a 10 horas:
 - i. de un alcohol de azúcar C3 a C8 Z, preferiblemente C4 a C7,
 - ii. de dos diácidos Y e Y' C4 a C36 idénticos o diferentes, preferiblemente C5 a C24,
 - 20 iii. de dos dioles X y X' C2 a C12 idénticos o diferentes, preferiblemente C3 a C8,
 comprendiendo dicha etapa de policondensación:
 - una primera policondensación (a) del alcohol de azúcar Z y diácidos Y e Y' y
 - una segunda policondensación (b) del producto obtenido en (a) con los dioles X y X'; y
 - b) opcionalmente, una etapa de neutralización.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con reivindicación 6, caracterizado porque el alcohol de azúcar Z se selecciona de glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volemitol.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, caracterizado porque los diácidos Y e Y' se seleccionan independientemente de ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido nonanodioico, ácido decanodioico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico y sus mezclas.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque los dioles X y X' se seleccionan independientemente de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol y sus mezclas.
- 35 10. Polímero que comprende el poliéster polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, siendo dicho polímero un poliuretano y/o un poliisocianurato.
11. Polímero de acuerdo con la reivindicación 10, teniendo dicho polímero un grado de polimerización de 2 a 10 y/o una masa molar comprendida entre 1000 g/mol y 10 000 g/mol, determinándose la masa molar según el método indicado en la descripción.
- 40 12. Composición que comprende el poliéster polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o el polímero de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11.
13. Composición de acuerdo con reivindicación 12, caracterizado porque se trata de una espuma, un elastómero, un adhesivo, un revestimiento o una composición que permite obtener cualquiera de las espumas, elastómeros, adhesivos y revestimientos después de la polimerización.

14. Composición de acuerdo con reivindicación 12 o la reivindicación 13 que comprende, además, un catalizador de reacción y un poliisocianato.

15. Procedimiento para la obtención de una espuma, revestimiento, adhesivo o elastómero de poliuretano o poliisocianurato que comprende:

5 - una etapa de obtención de un poliéster polioli de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o un polímero de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, teniendo dicho polímero un grado de polimerización de 2 a 10, y preferiblemente una masa molar comprendida entre 1000 g/mol y 10 000 g/mol, siendo determinada la masa molar según el método indicado en la descripción,

- una etapa de adición de al menos un poliisocianato y al menos un catalizador de reacción, y

10 - una etapa de polimerización.

16. Uso de un poliéster polioli de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de un polímero de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11 en la fabricación de una espuma, un revestimiento, un adhesivo o un elastómero de poliuretano o poliisocianurato.

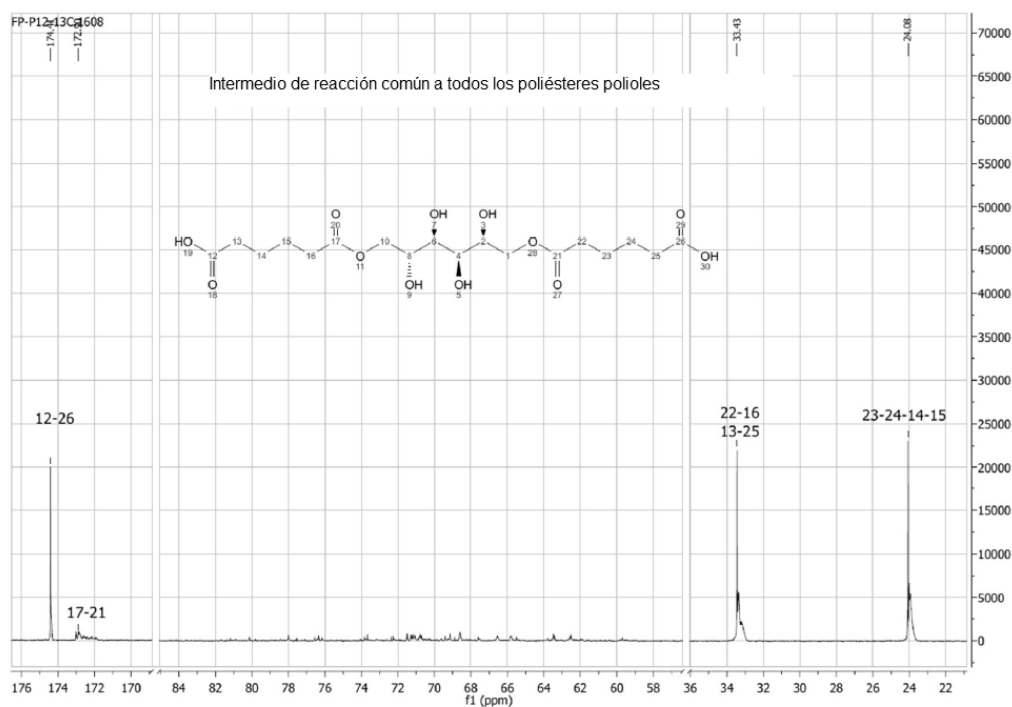


Fig. 1a

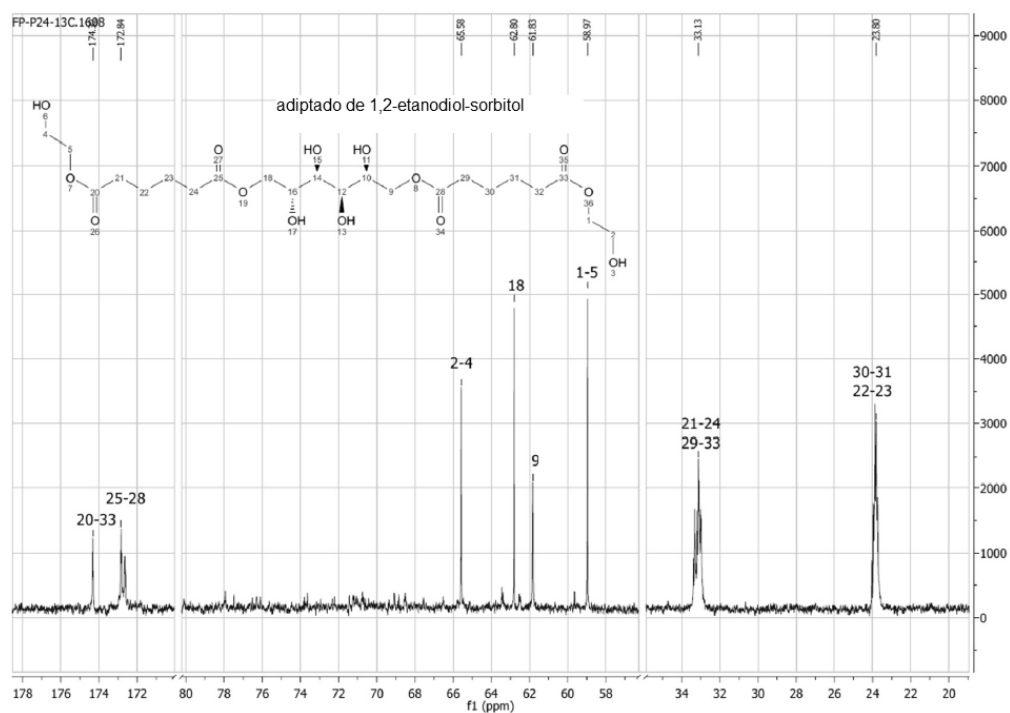
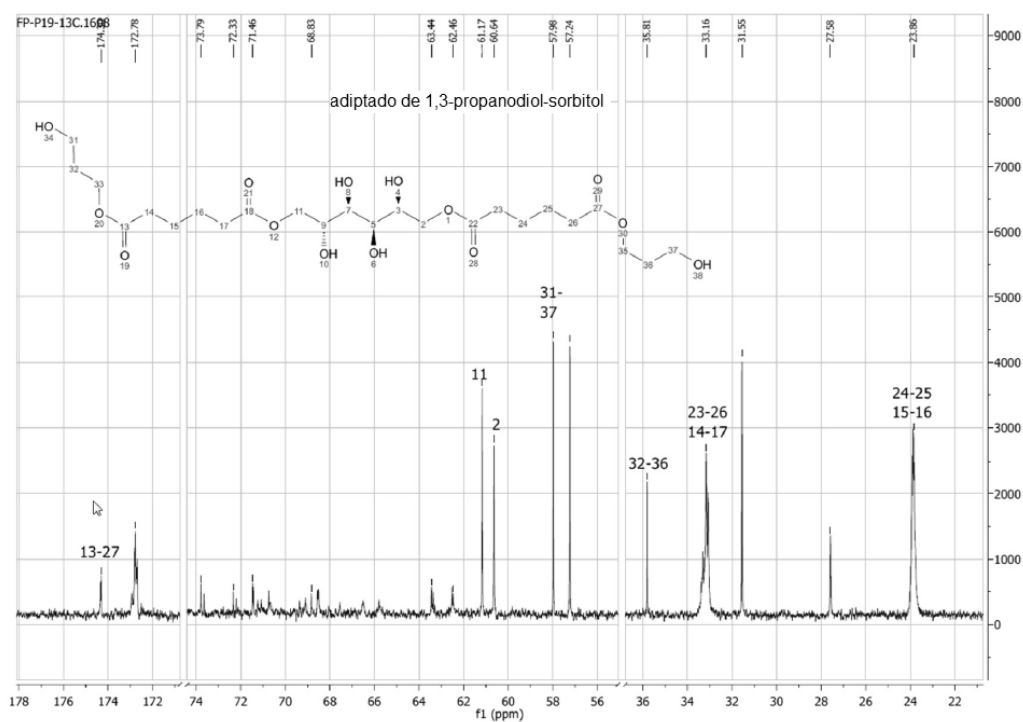
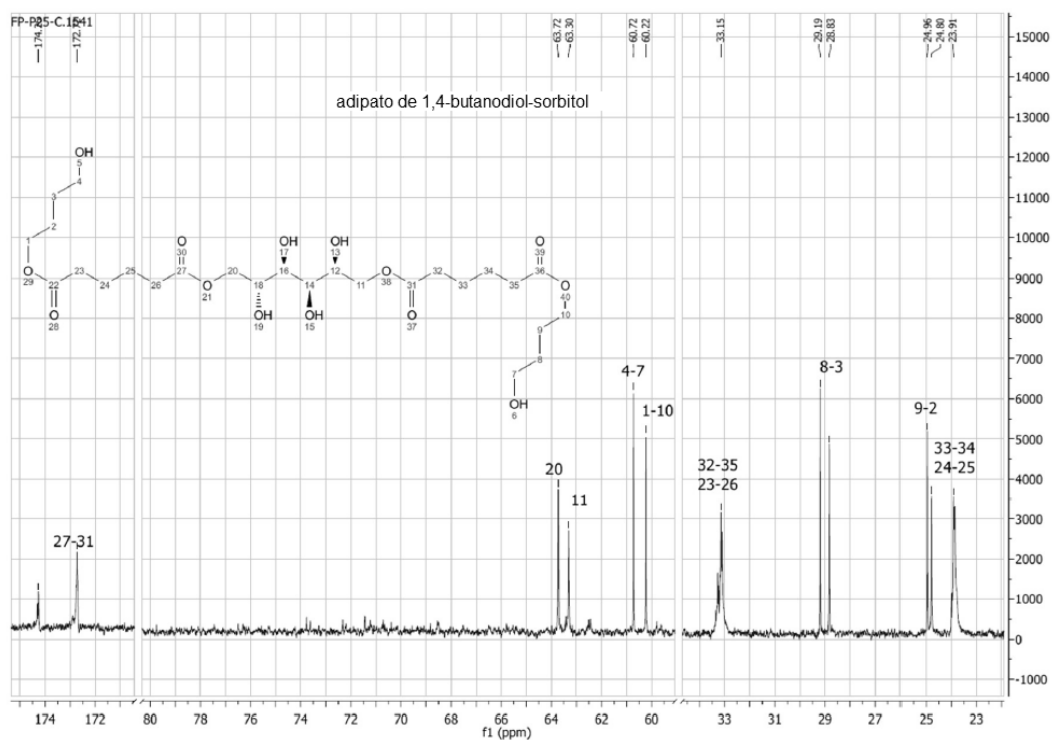


Fig. 1b

**Fig. 1c****Fig. 1d**

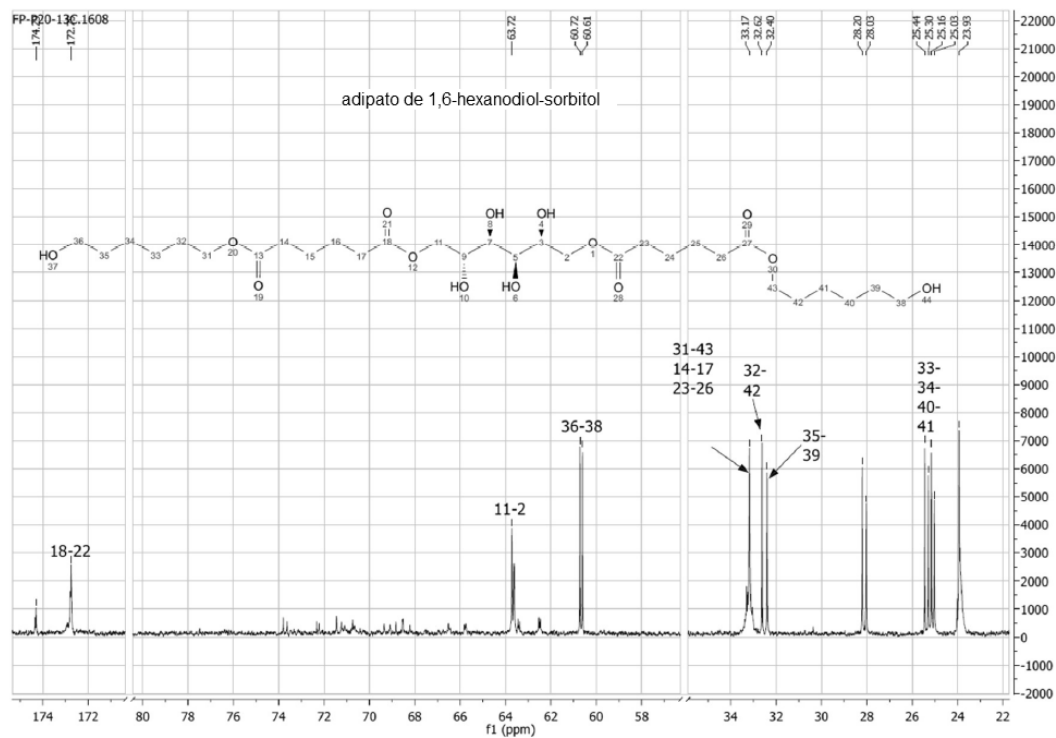


Fig. 2a

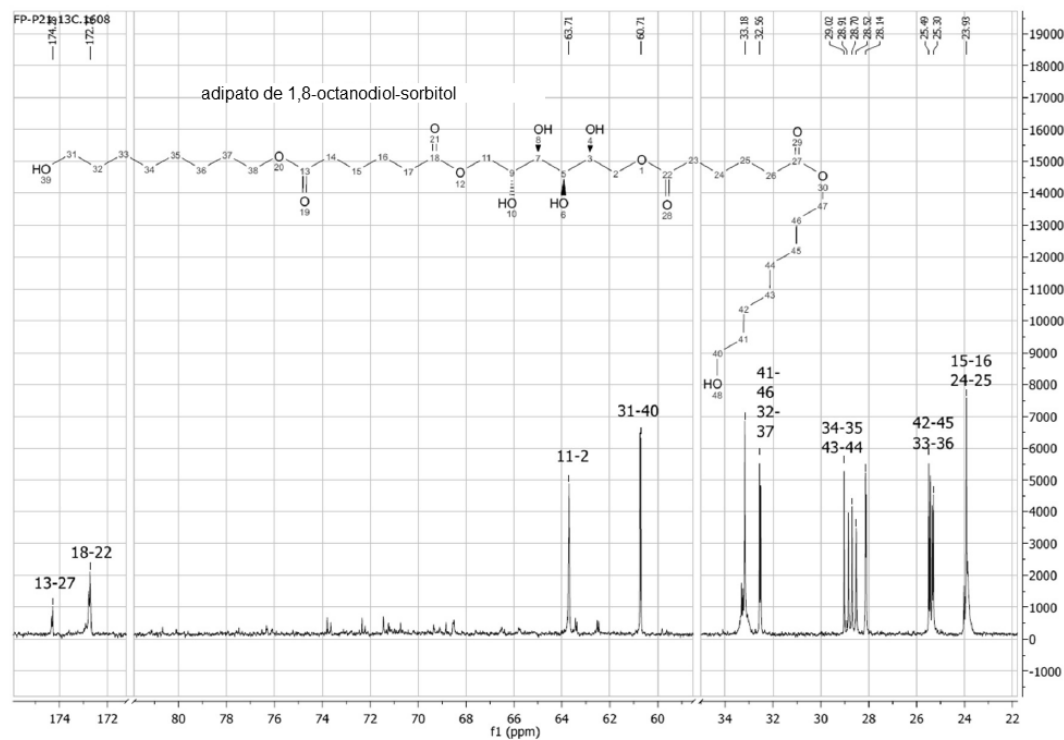


Fig. 2b

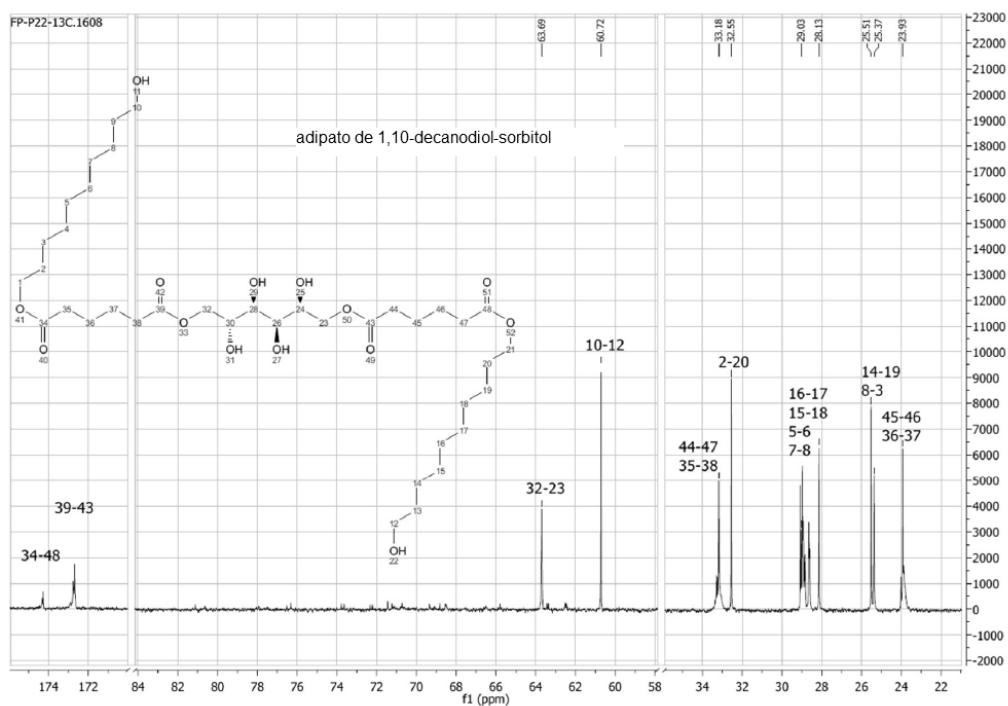


Fig. 2c

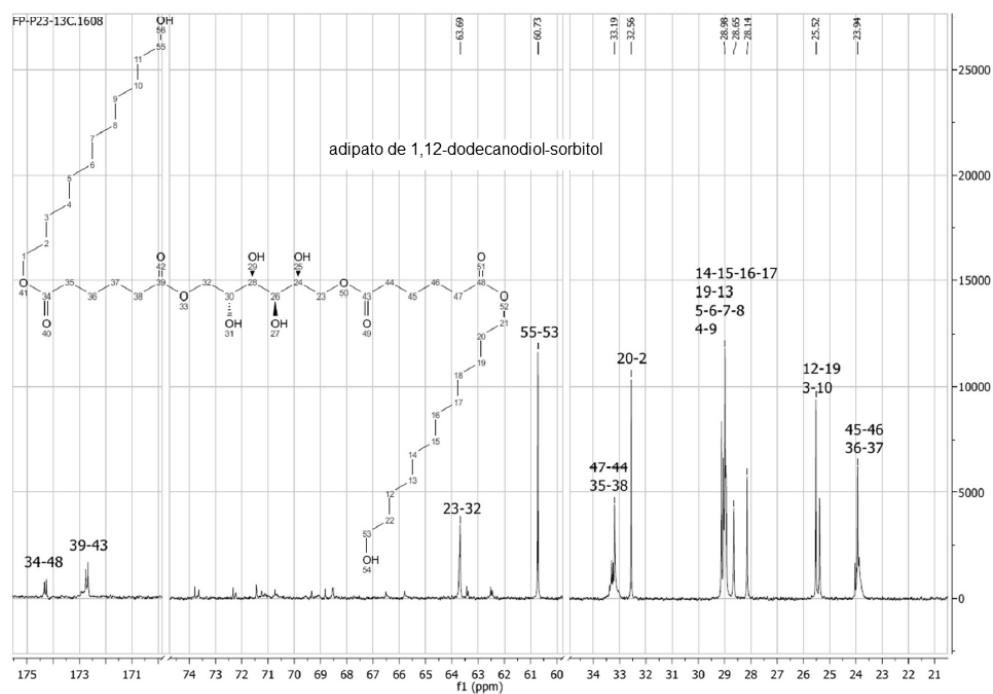


Fig. 2d