



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 477**

51 Int. Cl.:
C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07021437 .4**

96 Fecha de presentación : **03.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1923417**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polioles de poliéter-éster.**

30 Prioridad: **13.11.2006 US 858567 P**
05.03.2007 US 713898

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Lorenz, Klaus;**
Albers, Reinhard;
Otto, Frank;
Leyrer, Ulrich;
Wardius, Don S. y
Headley, Keith J.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de polioles de poliéter-éster.

5 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de polioles con base de ésteres de ácidos grasos y compuestos iniciales que tienen átomos de hidrógeno activos, y su uso para la preparación de materiales de poliuretano.

10 Los polioles que se basan en materias primas regenerables, como por ejemplo triglicéridos de ácidos grasos, azúcar, sorbitol, glicerol y alcoholes grasos diméricos, ya se usan de diversos modos como materia prima en la preparación de materiales de poliuretano. El uso de dichos componentes aumentará en el futuro, dado que los productos de fuentes renovables son calificados como ventajosos en los ecobalances y la disponibilidad de las materias primas con base petroquímica disminuirá a largo plazo.

15 Un mayor uso de azúcar, glicerol y sorbitol así como de oligosacáridos o polisacáridos como componente poliol en las formulaciones de poliuretano por una parte se ve dificultado por su baja solubilidad o su alta incompatibilidad con otros polioles de poliéter o poliéster que a menudo se emplean en la química del poliuretano, y por otra parte, estas sustancias confieren unos números de OH adversamente elevados al componente poliol, incluso aunque se empleen en cantidades bajas, debido a su alta densidad de grupos hidroxilo.

20 Los triglicéridos de ácidos grasos se obtienen a partir de una gran cantidad de fuentes regenerables y por lo tanto forman una base económica de materias primas para poliuretano. En las formulaciones de espuma rígida, específicamente, esta clase de compuesto se distingue por una gran capacidad de disolución para agentes sopladores físicos con base de hidrocarburos. Una desventaja es que sólo unos pocos triglicéridos de ácidos grasos tienen los átomos de hidrógeno reactivos necesarios para su reacción con isocianatos. Las excepciones son el aceite de ricino y el poco común aceite de lesquerella. Sin embargo, la disponibilidad del aceite de ricino es limitada, debido a las áreas de cultivo espacialmente restringidas.

30 Un problema adicional en el uso de los triglicéridos en las formulaciones de espumas es su incompatibilidad con los componentes polioles, en particular con los polioles de poliéter.

En la técnica anterior se ha propuesto un número sustancial de estrategias para resolver los problemas que se describen anteriormente:

35 El documento DE-A 33 23 880 y el documento WO 2004/20497 se refieren al uso de catalizadores de complejos de cianuros metálicos dobles en la preparación de aductos de óxido de alquileo basados en componentes iniciales de fuentes regenerables con el objetivo de hacer que estos sean accesibles para las reacciones químicas del poliuretano. El aceite de ricino se emplea a menudo como componente inicial preferido y también pueden usarse los aceites modificados posteriormente con grupos hidroxilo. De acuerdo con los procedimientos que se describen, sólo son accesibles los polioles de poliéter con peso molecular relativamente alto y, además, los triglicéridos que se usan, si no se emplea aceite de ricino, deben modificarse con grupos hidroxilo en una etapa de reacción aparte.

45 De acuerdo con el documento US-A 6 420 443, se obtienen compatibilizadores para agentes sopladores con base de hidrocarburos mediante la adición de óxido de alquileo a triglicéridos hidroxilados. De forma similar, el documento DE-A 101 38 132 describe el uso de aductos de OH de aceite de ricino o compuestos de ácidos grasos hidroxilados y óxidos de alquileo como componentes hidrofobantes en sistemas de poliuretano muy flexibles.

50 Las enseñanzas de los documentos US-A 6 686 435, EP-A 259 722, US-A 6 548 609, US-A 2003/88054, US-A 6 107 433, DE-A 36 306 24, US-A 215 2376, US-A 6 686 435 y WO 91/05759 es abrir los anillos de los derivados de ácidos grasos epoxidados y el uso de los productos obtenidos en los sistemas de poliuretano.

55 El documento WO 2004/96744 desvela un procedimiento para la hidroxilación e hidroximetilación de ésteres de ácidos grasos insaturados, siendo descrita su posterior reacción mediante transesterificación para obtener condensados ramificados en el documento WO 2004/96882. El uso de estos condensados que contienen grupos OH en las formulaciones de espumas flexibles puede observarse en el documento WO 2004/096883.

60 El documento US-A 6 359 022 desvela productos de transesterificación de componentes hidrófobos, por ejemplo triglicéridos, derivados de ácido ftálico y polioles, como componente de las formulaciones de espumas rígidas que emplean alcanos como agentes sopladores. Los polioles de poliéter que se emplean opcionalmente además en el componente poliol deben prepararse en una etapa de reacción aparte. El documento EP-A 905 158 desvela auxiliares de emulsión de agentes sopladores para las formulaciones de espumas rígidas con base de productos de esterificación o transesterificación de derivados y alcoholes de ácidos grasos. Las enseñanzas del documento EP-A 610 714 son la preparación de espumas de poliuretano rígidas hidrófobas mediante el uso de productos de esterificación de derivados de ácidos grasos con funciones OH con polioles de bajo peso molecular.

65 Los documentos WO 2006/40333 y WO 2006/40335 desvelan polisacáridos con modificaciones hidrófobas que se obtienen mediante esterificación con ácidos grasos, y su uso como componentes que aumentan la resistencia a la compresión en las formulaciones de espumas flexibles.

El documento DE-A 196 04 177 describe la transesterificación de aceite de ricino o de triglicéridos hidroxilados con productos de adición de óxido de alquileo de alcoholes iniciales polifuncionales y su uso como componentes de estabilización para el almacenamiento en la preparación de sistemas masivos que endurecen sin formación de burbujas.

- 5 Las enseñanzas del documento DE-A 199 36 481 son el uso de polieteroles de aceite de ricino como componentes para la preparación de espumas flexibles para insonorización. Las condiciones de la preparación de los polieteroles de aceite de ricino no se tratan de forma concreta.

10 El documento DE-A 198 12 174 desvela la reacción de los productos de transesterificación de alcoholes polifuncionales y triglicéridos con óxidos de alquileo y la transesterificación de polioles de poliéter prefabricados con triglicéridos en procedimientos en dos etapas. De acuerdo con las enseñanzas del documento DE-A 198 12 174, también es posible interrumpir la reacción de trans esterificación, para añadir óxido de alquileo, y después para continuar la reacción de transesterificación. En el documento DE-A 198 12 174, se emplean condiciones de reacción en la preparación de los productos de adición de óxido de alquileo que proporcionan productos que pueden usarse sólo en los
15 casos muy específicos que se describen a modo de ejemplo; además, los polímeros alcalinos obtenidos no se procesan, dado que su utilización está muy restringida posteriormente.

El objetivo de la invención era proporcionar polioles novedosos con base de materias primas regenerables y que puedan emplearse ampliamente en formulaciones de poliuretano como componentes que sean reactivos con los isocianatos. Además debería proporcionarse un procedimiento simple para la preparación de dichos polioles.

Ahora se ha encontrado un procedimiento simple en un recipiente y en una etapa con el que pueden obtenerse polioles de poliéter-éster que son adecuados para los usos del poliuretano mediante la adición de óxidos de alquileo de cualquier tipo de ésteres de ácidos grasos y los compuestos iniciales que tienen átomos de hidrógeno activos
25 zerewitinoff.

La invención proporciona un procedimiento para la preparación de polioles de poliéter-éster, en los que los compuestos iniciales que tienen átomos de hidrógeno activos zerewitinoff se hacen reaccionar con óxidos de alquileo en condiciones de catálisis básica en presencia de ésteres de ácidos grasos proporcionando polioles de poliéter-éster en los que se emplean ésteres de ácidos grasos en los que los radicales de ácidos grasos no contienen grupos OH libres.
30

En este contexto, se logra una combinación de las propiedades de los polioles de bajo peso molecular que tienen una alta densidad de grupos OH y triglicéridos y además, se mejora la compatibilidad o capacidad miscible de las dos clases de sustancias entre sí y con los polioles de poliéter que se emplean convencionalmente en las reacciones de poliuretano.
35

El procedimiento de acuerdo con la invención asegura que los triglicéridos se incorporan completamente en los polioles de poliéter-éster formados. Los polioles de poliéter-éster preparados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tienen números de OH en el intervalo de 25 a 700 mg de KOH/g.
40

Los polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención confieren a las formulaciones de espuma rígida una capacidad de disolución mejorada para agentes sopladores con base de hidrocarburos, y su uso en las formulaciones de poliuretano tiene el efecto de conferir unas propiedades de desmoldeo favorables de las espumas producidas.

45 La presente invención también proporciona los polioles de poliéter-éster preparados mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y su uso en poliuretanos.

Los compuestos iniciales adecuados que tienen átomos de hidrógeno activos zerewitinoff habitualmente tienen de 2 a 8 funciones, pero en ciertos casos también funciones de hasta 35. Sus masas molares son de 60 g/mol a 1.200 g/mol. Además de los compuestos iniciales con funciones hidroxilo, también pueden emplearse compuestos iniciales con funciones amino. Los compuestos iniciales preferidos tienen funciones mayores o iguales a 3. Los ejemplos de compuestos iniciales con funciones hidroxilo son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, los condensados de formaldehído y fenol o melamina o urea que contienen grupos metilo y bases Mannich. También pueden emplearse compuestos iniciales con muchas funciones con base de productos de hidrólisis del almidón hidrogenados. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1 525 244. Los ejemplos de compuestos iniciales que contienen grupos amino son amoníaco, etanolamina, dietanolamina, isopropanol amina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, los isómeros de toluidina, los isómeros de diaminotolueno, los isómeros de diaminodifenilmetano y los productos que tienen un contenido relativamente elevado obtenidos en la condensación de anilina con formaldehído proporcionando diaminodifenilmetano. También pueden emplearse como compuestos iniciales productos con anillos abiertos de anhídridos de ácido carboxílico y polioles cíclicos. Los ejemplos son productos con anillo abierto de anhídrido ftálico, anhídrido succínico y anhídrido maleico por una parte y etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol por otra parte. Por supuesto, también pueden emplearse mezclas de diversos compuestos
50
55
60
65
iniciales.

Además, también pueden añadirse productos de adición de óxido de alquileo de los compuestos iniciales mencionados, es decir, polioles de poliéter que tienen números de OH de 6 a 800 mg de KOH/g al procedimiento. También es posible emplear polioles de poliésteres que tienen números de OH dentro del intervalo de 6 a 800 mg de KOH/g en el procedimiento de acuerdo con la invención, junto con los compuestos iniciales. Los polioles de poliésteres que son adecuados para esto pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihídrico, preferentemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

Los óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente, se añaden óxido de propileno y óxido de etileno a la mezcla de reacción de forma individual, en una mezcla o de forma sucesiva. Si los óxidos de alquileos se dosifican de forma sucesiva, los productos preparados contienen cadenas de poliéter que tienen estructuras de bloques. Los productos con bloques terminales de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por mayores concentraciones de grupos terminales primarios que confieren a los sistemas la reactividad con los isocianatos necesaria para los usos en espuma moldeada.

El término genérico “ésteres de ácidos grasos” en lo sucesivo describe glicéridos de ácidos grasos, en particular triglicéridos de ácidos grasos, y/o ésteres de ácidos grasos con base de otros alcoholes monofuncionales y polifuncionales. Los radicales de ácidos grasos de los ésteres de ácidos grasos no pueden, a su vez, como en el caso del aceite de ricino, portar grupos hidroxilo.

Todos los triglicéridos en los que los radicales de ácidos grasos no contienen grupos OH libres son adecuados como sustratos para los procedimientos de acuerdo con la invención. Puede mencionarse, por ejemplo el aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de lesquerella, aceite de colza, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de arenque, aceite de sardina y sebo. Los ésteres de ácidos grasos de otros alcoholes monofuncionales o polifuncionales y glicéridos de ácidos grasos que tienen menos de 3 radicales de ácidos grasos por molécula de glicerol por supuesto también pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención. Los (tri)glicéridos de ácidos grasos y los ésteres de ácidos grasos de otros alcoholes monofuncionales o polifuncionales también pueden emplearse en la mezcla.

Además, es posible usar los productos de esterificación de triglicéridos y ácidos grasos que portan grupos OH en el procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo el producto de esterificación del aceite de ricino y la mezcla de ácidos grasos que puede obtenerse mediante hidrólisis del aceite de soja.

En este punto debe ponerse énfasis en particular en que el procedimiento de acuerdo con la invención muy particularmente adecuado también para convertir los ésteres de ácidos grasos sin grupos OH en los radicales de ácidos grasos, como por ejemplo, ésteres de ácidos grasos con base de ácido laurico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico, oleico, erúxico, linoleico, linolenico elaeostearico o araquidónico o sus mezclas, para producir los poliéter-ésteres.

Los ésteres de ácidos grasos se emplean en la preparación de los polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención en cantidades de 5 a 85% en peso, preferentemente 20 a 60% en peso, basándose en la cantidad de producto final.

En una realización de la invención, se usa un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, preferentemente hidróxido potásico, como catalizador básico. El catalizador puede añadirse a la mezcla de reacción en forma de soluciones acuosas o en forma anhidra. Preferentemente, el agua de solución presente o el agua formada por la desprotonación de los grupos OH se elimina antes de añadir los ésteres de ácidos grasos a la mezcla de reacción. La deshidratación puede realizarse, por ejemplo, mediante tratamiento térmico a presión reducida a temperaturas desde 80 a 150°C y opcionalmente puede favorecerse separando con gas inerte. Las trazas residuales de agua pueden eliminarse finalmente de la mezcla de reacción haciéndola reaccionar con cantidades pequeñas de óxido de alquileo antes de añadir los ésteres de ácidos grasos. Como regla, es suficiente 5% en peso de óxido de alquileo, en base a la cantidad total de la mezcla de reacción contenida en el reactor. La concentración del catalizador aquí es de 0,02 a 1% en peso, en base a la cantidad de producto final, y preferentemente se emplea 0,05 a 0,6% en peso. Si el objetivo son productos finales que tienen números de OH superiores a 200 mg de KOH/g, también puede omitirse la eliminación de agua antes de la adición del éster de ácido graso.

En otra realización de la invención, se emplean productos de adición de óxido de alquileo con compuestos iniciales con funciones hidroxilo que tienen contenidos en alcoxilato de 0,05 a 50 equivalentes porcentuales (“alcoxilatos poliméricos”) como catalizadores básicos. El contenido en alcoxilato debe entenderse que significa el contenido en átomos de hidrógeno activos zerewitinoff eliminados por una base mediante desprotonación de todos los átomos de hidrógeno activos zerewitinoff del catalizador.

El alcoxilato polimérico empleado como catalizador puede prepararse en una etapa de reacción aparte mediante la adición catalizada por álcali de óxidos de alquileos a los compuestos iniciales que tienen átomos de hidrógeno activos zerewitinoff ya mencionados anteriormente. De forma convencional, se emplea un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, por ejemplo KOH, como catalizador en la preparación del alcoxilato polimérico en cantidades de 0,1 a 1% en peso, en base a la cantidad a preparar, la mezcla de reacción se deshidrata a vacío, la reacción de adición de óxido de alquileo se realiza en atmósfera de gas inerte de 100 a 150°C hasta que se alcanza un número

de OH de 150 a 1.200 mg de KOH/g, y después el producto se ajusta a los contenidos en alcoxilatos mencionados anteriormente de 0,05 a 50 equivalentes porcentuales mediante la adición de más hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo y posterior deshidratación. Los alcoxilatos poliméricos preparados así pueden almacenarse por separado en atmósfera de gas inerte. Se han empleado desde hace mucho tiempo en la preparación de polioles de poliéter de

5 cadena larga. La cantidad de alcoxilato polimérico empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención se elige convencionalmente de tal forma que corresponda a una cantidad de hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, en base al producto final de acuerdo con la invención, de 200 ppm a 1% en peso. Los alcoxilatos poliméricos por supuesto también pueden emplearse en forma de mezclas.

10 Los alcoxilatos poliméricos también pueden prepararse *in situ* en el mismo reactor directamente antes de realizar el procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso, se prepara la cantidad de alcoxilato polimérico necesaria para un lote de polimerización en el reactor mediante el procedimiento que se describe en el párrafo anterior. En este procedimiento por supuesto debe asegurarse de que las cantidades extremadamente pequeñas de compuesto inicial

15 como por ejemplo tolueno y/o THF.

En una tercera realización de la invención, se emplean aminas alifáticas o aromáticas como catalizadores básicos. Las aminas que pueden emplearse como catalizadores son, por ejemplo, aminas o alcanolaminas alifáticas, como por ejemplo N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol, N-metildietanolamina, tri-

20 metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,4-dimetilpiperazina o N-metilmorfolina. También pueden emplearse fácilmente aminas aromáticas, como por ejemplo imidazol y derivados de imidazol sustituidos con alquilo, N,N-dimetilanilina, 4-(N,N-dimetil)aminopiridina y copolímeros parcialmente reticulados de 4-vinilpiridina o vinilimidazol y divinilbenceno. Hay un resumen exhaustivo de las aminas que pueden usarse en M. Ionescu *et al.* en "Advances in Urethanes Science and Technology",

25 1998, 14, 151-218. Preferentemente, se emplean aminas o alcanolaminas terciarias alifáticas, así como imidazol y los derivados de imidazol o piridina mencionados. Los catalizadores pueden emplearse en concentraciones de 200 ppm a 10.000 ppm, en base a la cantidad de producto final, y se prefiere el intervalo de concentración de 200 ppm a 5.000 ppm.

30 En una cuarta realización de la invención, se emplean sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos como catalizadores básicos. Los ácidos carboxílicos en los que se basan pueden ser monobásicos o polibásicos. Los ejemplos son sales de ácido acético, propiónico y adípico. Los carboxilatos se emplean convencionalmente en cantidades de 0,04 a 2% en peso, en base a la cantidad de producto final.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en detalle de la forma siguiente: los compuestos iniciales de bajo peso molecular, el catalizador(s) y finalmente los ésteres de ácidos grasos se introducen inicialmente en el reactor y se hacen reaccionar con óxidos de alquilenos en una atmósfera de gas inerte a temperaturas de 80 - 170°C, preferentemente 100 - 150°C (80 - 150°C si se emplean catalizadores de aminas), los óxidos de alquilenos se alimentan de forma continua al reactor de la forma habitual de tal manera que no se superen los límites de presión de seguridad

40 del sistema reactor. Dichas reacciones se realizan habitualmente en un intervalo de presión de 10 mbar a 10 bares. Después de terminar la fase de dosificación del óxido de alquileno, normalmente sigue una fase de postreacción, en la que reacciona el óxido de alquileno residual. Al final, se alcanza la fase de postreacción cuando no se pueda detectar una disminución adicional de la presión en el tanque de reacción. Para excluir la presencia de agua con seguridad, también puede realizarse una deshidratación a vacío a temperaturas de 80 - 150°C (40 - 130°C si se emplean

45 catalizadores de aminas), opcionalmente además separando con gas inerte, antes de la adición de los ésteres de ácidos grasos. Si se usan aminas como catalizadores, estas también pueden añadirse primero después de dicha etapa de deshidratación. También es posible primero alargar previamente los compuestos iniciales mediante polimerización en una cierta cantidad de óxido de alquileno antes de la adición de los ésteres de ácidos grasos.

50 Si se emplean catalizadores de aminas, estos habitualmente se dejan en el producto final. Si se emplean otros catalizadores es necesario el procesamiento de los productos de reacción obtenidos para llegar a los polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención.

El procesamiento de los polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención se lleva a cabo del modo convencional mediante neutralización de los grupos terminales del alcoxilato con cantidades aproximadamente estequiométricas

55 de ácidos minerales fuertes diluidos, como por ejemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico o con ácidos carboxílicos. En este caso, estos también se usan en cantidades superiores a las estequiométricas. El procesamiento usando agentes de adsorción también es posible, como se describe por ejemplo en el documento WO 2003/106535. También es posible, como se demuestra, por ejemplo, en el documento WO 2001/10880 o DE-A 3401780, llevar a

60 cabo el procesamiento mediante intercambio iónico sobre intercambiadores de cationes ácidos.

Si la neutralización se lleva a cabo usando ácidos minerales fuertes diluidos (pKa de la 1ª etapa de disociación < 2,8), la neutralización debería realizarse a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo de 20 a 80°C, preferentemente de 20 a 60°C, y la cantidad de ácido necesaria para la neutralización debería añadirse al producto de adición

65 de óxido de alquileno alcalino lo más rápidamente posible, de forma que los productos de reacción básicos sean hidrolizados y neutralizados de forma simultánea. Por supuesto también es posible añadir el producto de adición de óxido de alquileno alcalino al ácido fuerte diluido. Por lo tanto es aconsejable prescindir de una etapa de hidrólisis aparte antes de la adición del ácido de neutralización. Con dicho procedimiento, se descartan en gran medida las re-

acciones secundarias de los enlaces éster de los polioles de poliéter-éster. Después de que el agua se haya eliminado por destilación, las sales de metal alcalinotérreo o metal alcalino de los ácidos minerales fuertes que ha precipitado se separan convencionalmente por filtración. La fase acuosa que contiene sales también puede separarse del poliol de poliéter-éster mediante procedimientos de separación de fases. El uso de agentes de adsorción es ventajoso especialmente en la preparación de pequeñas cantidades (piloto) de los productos de acuerdo con la invención. Del mismo modo deben eliminarse del producto final mediante filtración. Si se usan ácidos carboxílicos, como por ejemplo, ácido láctico, posiblemente pueden obtenerse sales solubles de metales alcalinos en el poliol, que pueden permanecer en el producto siempre que el uso que se pretenda para el poliol de poliéter-éster tolere la presencia de los carboxilatos de metales alcalinos.

Los polioles de poliéter-éster que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse como componentes iniciales para la preparación de materiales de poliuretano y de elastómeros de poliuretano macizos o en espuma. Los materiales de poliuretano y elastómeros también pueden contener unidades estructurales de isocianurato, alofanato y biuret.

Para la preparación de estos materiales

1. los polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención opcionalmente se mezclan con más componentes que reaccionan con isocianato y se hacen reaccionar con
2. poliisocianatos orgánicos,
3. opcionalmente en presencia de agentes sopladores,
4. en presencia de catalizadores
5. opcionalmente en presencia de otros aditivos, como por ejemplo estabilizadores de celdillas.

Los polioles de poliéter, polioles de poliésteres, polioles de policarbonato, polioles de poliéter-carbonato, polioles de poliéster-carbonato, polioles de poliéter-éster-carbonato y/o agentes alargadores de la cadena y/o reticuladores de bajo peso molecular que tienen números de OH o números de NH de 6 a 1.870 mg de KOH/g pueden opcionalmente mezclarse con los polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención como componentes adicionales reactivos con isocianatos.

Los polioles de poliéter que son adecuados para esto pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización aniónica de los óxidos de alquilenos en presencia de hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores y añadiendo al menos una molécula iniciadora que contiene de 2 a 8 átomos de hidrógeno activos zerewitinoff enlazados, o mediante polimerización catiónica de los óxidos de alquilenos en presencia de ácidos de Lewis, como por ejemplo pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro. Los catalizadores adecuados son por supuesto también los de los tipos de complejos de cianuros metálicos dobles, como por ejemplo los que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, US-A 5 158 922, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/400 86, WO 98/163 10 y WO 00/476 49. Los óxidos de alquilenos adecuados y algunos compuestos iniciales adecuados ya se han descrito en secciones anteriores. Debe mencionarse que además del tetrahidrofurano como éter cíclico que puede polimerizarse en condiciones de ácido de Lewis y agua como molécula inicial. Los polioles de poliéter, preferentemente polioles de polioxipropileno-polioxietileno, preferentemente tienen masas molares promedio en número de 200 a 8.000 Da. Los polioles de poliéter adecuados son además polioles de poliéter modificados con polímeros, preferentemente polioles de poliéter injertados, en particular los que tienen base de estireno y/o acrilonitrilo, que se preparan mediante polimerización *in situ* de acrilonitrilo, estireno o preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la proporción en peso de 90:10 a 10:90, preferentemente 70:30 a 30:70, convenientemente en los polioles de poliéter mencionados anteriormente y en dispersiones de poliéter poliol que comprenden como fase dispersa, convencionalmente en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferentemente 2 a 25% en peso, cargas inorgánicas, poliureas, polihidrazidas, poliuretanos que contienen grupos amino terciario enlazados y/o melamina.

Los polioles de poliésteres adecuados pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihídricos, preferentemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos posibles son, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. En este contexto, los ácidos dicarboxílicos pueden usarse o bien de forma individual o mezclados entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, también es posible emplear los derivados de ácido dicarboxílico, como por ejemplo mono y/o diésteres de alcoholes de ácidos dicarboxílicos que tienen 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos, mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en proporciones de cantidades de, por ejemplo, 20 a 35/40 a 60/20 a 36 partes en peso y en particular preferentemente se usa ácido adípico. Los ejemplos de alcoholes dihidrídicos y polihídricos son etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,1-O-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano o mezclas de al menos dos de los alcoholes polihídricos mencionados, en

particular preferentemente se usan mezclas de etanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, glicerol y/o trimetilolpropano. Además también pueden emplearse polioles de poliésteres de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona, o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido hidroxicaproico y ácido hidroxiacético.

- 5 Para la preparación de los polioles de poliésteres, los ácidos policarboxílicos y/o los derivados de ácidos policarboxílicos y los alcoholes polihídricos orgánicos, aromáticos o alifáticos pueden someterse a policondensación sin catalizador o en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gases inertes, como por ejemplo nitrógeno, helio o argón, y también en el fundido a temperaturas de 150 a 300°C, preferentemente 180 a 230°C, opcionalmente a presión reducida, hasta que se alcanzan los números de ácido y OH. El número de ácido de forma ventajosa inferior a 10, preferentemente inferior a 2,5.

En un procedimiento de preparación preferente, la mezcla de esterificación se somete a policondensación a las temperaturas mencionadas anteriormente a presión normal y después a una presión inferior a 500 mbar, preferentemente de 1 a 150 mbar, a un número de ácido de 80 a 30, preferentemente 40 a 30. Los posibles catalizadores de esterificación son, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación de los ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos con alcoholes polihídricos también puede realizarse en una fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para eliminar el agua de condensación mediante destilación azeotrópica.

La proporción entre ácido dicarboxílico (derivado) y el alcohol polihídrico puede elegirse para obtener el número de OH, las funciones y la viscosidad deseados y las funciones alcohol a elegir pueden ser determinadas de forma simple por la persona experta en la técnica.

- 25 Los polioles de policarbonatos adecuados son los del tipo conocidos *per se*, que pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de dioles, como por ejemplo 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol oligo-tetrametilen glicol y/u oligo-hexametilen glicol, con carbonatos de diarilo y/o carbonatos de dialquilo, por ejemplo difenil carbonato, dimetil carbonato y α - ω -biscloroformatos o fosgeno.

30 Pueden mezclarse agentes de alargamiento de cadena difuncionales de bajo peso molecular y/o bajo peso molecular, preferentemente agentes de reticulación trifuncionales o tetrafuncionales, con los polioles de poliéter-éster a emplear de acuerdo con la invención para modificar las propiedades mecánicas, en particular la dureza de los materiales PU. Los agentes de alargamiento de cadena adecuados, como por ejemplo alcanodiolos, dialquilenglicoles y polialquilempolios, y agentes de reticulación, por ejemplo alcoholes 3- o 4-hídricos y polialquilempolios oligoméricos que tienen un función 3 a 4, convencionalmente tienen pesos moleculares < 800, preferentemente de 18 a 400 y en particular de 60 a 300 Da. Los agentes de alargamiento de cadena que preferentemente se usan son alcanodiolos que tienen 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y en particular, 1,4-butanodiol, y dialquilen glicoles que tienen 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo dietilenglicol y dipropilenglicol, así como polioxialquilempolios. Los alcanodiolos de cadena ramificada y/o insaturados que convencionalmente no tienen más de 12 átomos de carbono, como por ejemplo 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buten-1,4-diol y 2-buten-4-diol, diésteres de ácido tereftálico con glicoles que tienen 2 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo éster bis-etilenglicólico del ácido tereftálico o éster bis-1,4-butilenglicólico del ácido tereftálico, e hidroxialquilenéteres de hidroquinona o resorcinol, por ejemplo 1,4-di-(β -hidroxietil)-hidroquinona o 1,3-(β -hidroxietil)-resorcinol, son también adecuados. También pueden usarse alcanolaminas que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo etanolamina, 2-aminopropanol y 3-amino-2,2-dimetilpropanol, N-alquildialcaminas, por ejemplo N-metil- y N-etildietanolamina, diaminas (ciclo)alifáticas que tienen de 2 a 15 átomos de carbono, como por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y 1,6-hexametilendiamina, isofoandiamina, 1,4-ciclohexametilendiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano y diaminas sustituidas con N-alquilo y N,N'-dialquilo y aromáticas, que también pueden estar sustituidas por grupos alquilo en el radical aromático, que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono en el radical N-alquilo, como por ejemplo N,N'-dietil-, N,N'-di-sec-pentil-, N,N'-di-sec-hexil-, N,N'-di-sec-decil- y N,N'-diciohexil- o p- o m-fenilenediamina, N,N'-dimetil-, N,N'-di-til-, N,N'-diisopropil-, N,N'-di-sec-butyl- o N,N'-diciohexil-4,4'-diamino-difenilmetano, N,N'-disec-butyl-bencidina, metbilen-bis(éster metílico del ácido 4-amino-3-benzoico), 2,4-cloro-4,4'-diamino-difenilmetano y 2,4- y 2,6-toluidilendiamina. Los agentes de reticulación adecuados son, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol.

También pueden usarse mezclas de diversos agentes alargadores de cadena y de reticulación entre sí y mezclas de agentes alargadores de cadena y de reticulación.

60 Los poliisocianatos orgánicos adecuados son los poliisocianatos cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, como los que se describen por ejemplo en W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo los de la fórmula $Q(NCO)_n$, en la que $n = 2-4$, preferentemente 2, y Q denota un radical hidrocarburo alifático que tiene 2-18, preferentemente 6-10 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático que tiene 4-15, preferentemente 5-10 átomos de C, un radical hidrocarburo aromático que tiene 6-15, preferentemente 6-13 átomos de C, o un radical hidrocarburo aralifático que tiene 8-15, preferentemente 8-13 átomos de C. Los compuestos adecuados son por ejemplo diisocianato de etileno, 1,4-tetrametilen-diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato (HDI), 1,12-dodecan-diisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato y cualquier mezcla deseada

de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (documentos DE-B 1 202 785, US-A 3 401 190), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros, diisocianato de hexahidro-1,3- y -1,4-fenileno, diisocianato de perhidro 2,4'- y -4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno (documento DE-A 196 27 907), diisocianato de 1,4-durol (DDI), diisocianato 4,4'-stilbeno (documento DE-A 196 28 145), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (DIBDI) (documento DE-A 195 09 819) diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI) y cualquier mezcla deseada de estos isómeros, 2,4'-diisocianato de difenilmetano y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) o 1,5-diisocianato de naftileno (NDI).

Ejemplos adicionales que son posibles de acuerdo con la invención son: 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano, poliisocianatos de polifenilo y polimetileno, como por ejemplo los que se obtienen mediante condensación de anilina y formaldehído y posterior fosgenación y se describen por ejemplo en los documentos GB-A 874 430 y GB-A 848 671, isocianatos de m- y p-isocianatofenilsulfonilo de acuerdo con el documento US-A 3 454 606, poliisocianatos de arilo perclorados, como por ejemplo los que se describen en US-A 3 277 138, poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, como por ejemplo los que se describen en los documentos US-A 3 152 162 y DE-A 25 04 400, 25 37 685 y 25 52 350, diisocianatos de norbornano de acuerdo con el documento US-A 3 492 301, poliisocianatos que contienen grupos alofanato, como por ejemplo los que se describen en los documentos GB-A 994 890, BE-B 761 626 y NL-A 7102524, poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, como por ejemplo los que se describen en los documentos US-A 3 001 9731, DE-C 10 22 789, 12 22 067 y 1 027 394 y DE-A 1 929 034 y 2 004 048, poliisocianatos que contienen grupos uretano, como por ejemplo los que se describen en los documentos BE-B 752261 o US-A 3 394 164 y 3 644 457, poliisocianatos que contienen grupos urea acilados de acuerdo con el documento DE-C 1 230 778, poliisocianatos que contienen grupos biuret, como por ejemplo los que se describen en los documentos US-A 3 124 605, 3 201 372 y 3 124 605 y en GB-B 889 050, poliisocianatos preparados mediante reacciones de telomerización, como por ejemplo los que se describen en el documento US-A 3 654 106, poliisocianatos que contienen grupos éster, como por ejemplo los que se mencionan en los documentos GB-B 965 474 y 1 072 956, US-A 3 567 763 y DE-C 12 31 688, productos de reacción de los isocianatos mencionadas anteriormente con acetales de acuerdo con el documento DE-C 1 072 385 y poliisocianatos que contienen ésteres de ácidos grasos poliméricos de acuerdo con el documento US-A 3 455883.

También es posible emplear los residuos de la destilación que se obtienen en la preparación industrial de los isocianatos y contienen grupos isocianato, opcionalmente disueltos en uno o más de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Además es posible usar cualquier mezcla deseada de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

Preferentemente se emplean los poliisocianatos que son fácilmente accesibles industrialmente por ejemplo diisocianato de 2,4 y 2,6-toluileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros ("TDI"), poliisocianatos de polifenilpolimetileno, como los que se preparan mediante condensación de anilina y formaldehído y posterior fosgenación ("MDI en bruto") y poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular los poliisocianatos modificados que se derivan de diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno o de diisocianato de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetano. También son particularmente adecuados 1,5-diisocianato de naftileno y mezclas de los poliisocianatos mencionados.

También pueden usarse los prepolímeros que contienen grupos isocianato que pueden obtenerse mediante reacción de una parte o de la cantidad total de los polioles de poliéter-éster a emplear de acuerdo con la invención y/o una parte o la cantidad total de los componentes reactivos con isocianato que se describen anteriormente y opcionalmente deben mezclarse con los polioles de poliéter-éster a emplear de acuerdo con la invención con al menos un di- o poliisocianato aromático del grupo constituido por TDI, MDI, DIBDI, NDI y DD1, preferentemente con 4,4'-MDI y/o 2,4- TDI y/o 1,5-NDI, proporcionando un producto de poliadición que contiene grupos uretano, preferentemente grupos uretano y grupos isocianato. Dichos productos de poliadición tienen contenidos de NCO de 0,05 a 40,0% en peso. De acuerdo con una realización que se usa preferentemente, los prepolímeros que contienen grupos isocianato se preparan mediante reacción exclusivamente de compuestos de polihidroxi de mayor peso molecular, es decir, los polioles de poliéter-éster a emplear de acuerdo con la invención y/o polioles de poliéter, polioles de poliésteres o polioles de policarbonato, con los poliisocianatos, preferentemente 4,4'-MDI, 2,4-TDI y/o 1,5-NDI.

Los prepolímeros que contienen grupos isocianato pueden prepararse en presencia de catalizadores. Sin embargo, también es posible preparar los prepolímeros que contienen grupos isocianato en ausencia de catalizadores y añadir estos a la mezcla de reacción para la preparación de los materiales de PU.

Puede usarse agua como agente soplador a emplear opcionalmente, donde el agua reacciona *in situ* con los poliisocianatos orgánicos o con los prepolímeros que contienen grupos isocianato formando dióxido de carbono y grupos amino, que a su vez reaccionan después con otros grupos isocianato proporcionando grupos urea y actúan aquí como agentes de alargamiento de cadena. Si se añade agua a la formulación de poliuretano para establecer la densidad deseada, esta se usa convencionalmente en cantidades de 0,001 a 6,0% en peso, en base al peso de los componentes 1, 4 y 5.

En lugar de agua, o preferentemente combinado con agua, también es posible emplear como agentes sopladores gases o sustancias inorgánicas u orgánicas fácilmente volátiles que se vaporizan debido a la reacción de poliadición exotérmica y de forma ventajosa tienen un punto de ebullición a presión normal dentro del intervalo de -40 a 120°C,

preferentemente de 10 a 90°C, como agentes sopladores físicos. Los agentes sopladores orgánico que pueden usarse son por ejemplo acetona, acetato de etilo, acetato de metilo, alcanos sustituidos con halógeno, como por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano y HFC, como por ejemplo R 134a, R 245fa y R 365mfc, y además alcanos no sustituidos, como por ejemplo butano, n-pentano, isopentano, ciclopentano, hexano, heptano o éter dietílico. Los posibles agentes sopladores inorgánicos son por ejemplo aire, CO₂ o N₂O. También puede lograrse una acción de soplado mediante la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas superiores a la temperatura ambiente produciendo el fraccionamiento de gases, por ejemplo nitrógeno y/o dióxido de carbono, como por ejemplo los compuestos de azo, por ejemplo azodicarboxamida o ácido isobutírico y nitrilo, o sales, como por ejemplo bicarbonato de amonio, carbamato de amonio o sales de amonio de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo las sales de monoamonio de ácido malónico, ácido bórico, ácido fórmico o ácido acético. Otros ejemplos de agentes sopladores, detalles para el uso de agentes sopladores y los criterios para elegir los agentes sopladores se describen en R. Vieweg, A. Hochtlen (O.Os.): "Kunststoff-Handbuch", volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 108f, 453ff y 507-510 y en D. Randall, S. Lee (eds.): "The Polyurethanes Book", John Wiley & Sons, Ltd., Londres 2002, p. 127 - 136, P 232 - 233 y p. 261.

La cantidad a emplear convenientemente de agentes sopladores sólidos, líquidos con bajo punto de ebullición o gases, cada uno de los cuales puede emplearse de forma individual o en forma de mezclas, por ejemplo en forma de mezclas de líquido o gas o en forma de mezclas de gas y líquido, depende de la densidad objetivo en el material de PU y la cantidad de agua que se emplee. Las cantidades necesarias pueden determinarse fácilmente mediante experimentos. Las cantidades de sólido de 0,5 a 35 partes en peso; preferentemente de 2 a 15 partes en peso, las cantidades de líquido de 1 a 30 partes en peso, preferentemente de 3 a 18 partes en peso y/o las cantidades de gas de 0,01 a 80 partes en peso, preferentemente de 10 a 35 partes en peso, en cada caso en base al peso de los componentes 1 y 2 que lo forman, convencionalmente consiguen resultados satisfactorios. La carga de gas por ejemplo con aire, dióxido de carbono, nitrógeno y/o helio puede realizarse o bien mediante los componentes de la formulación 1, 4 y 5 o mediante los poliisocianatos 2 o mediante 1, 4, 5 por una parte y 2 por otra parte.

Pueden emplearse catalizadores de amina familiares para la persona experta en la técnica como componente 4, por ejemplo aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilen-triamina y homólogos superiores (documentos DE-OS 2624527 y 26 24 528), 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilarninoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoalquil)-piperazinas (documento DE-A 26 36 787), N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-feniletilamina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas (documento DE-A 1720633), éteres de bis-(dialquilamino)-alquilo (documentos US-A 3 330782, DE-B 10 30558, DE-A 1804361 y 26 18280) y aminas terciarias que contienen grupos amida (preferentemente grupos formamida) de acuerdo con los documentos DE-A 2523633 y 2732 292). También son catalizadores posibles las bases de Mannich, que son conocidas *per se*, de entre aminas secundarias, como por ejemplo dimetil amina, y aldehídos, preferentemente formaldehído, o cetonas, como por ejemplo acetona, metil etil cetona o ciclohexanona y fenoles, como por ejemplo fenol o fenoles sustituidos con alquilo. Las aminas terciarias, como catalizador, que contienen átomos de hidrógeno que son activas con los grupos isocianato son por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, sus productos de reacción con óxidos de alquilenos, como por ejemplo óxido de propileno y/u óxido de etileno, y aminas secundarias o terciarias de acuerdo con el documento DE-A 27 32 292. Además pueden emplearse silaminas que tienen enlaces carbono-silicio, como por ejemplo las que se describen en el documento US-A 3 620 984, como catalizadores, por ejemplo 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietil-aminometil-tetrametil-disiloxano. También son posibles las bases que contienen nitrógeno, como por ejemplo hidróxidos de tetraalquilamonio, y además las hexahidrotiazina. La reacción entre los grupos NCO y los átomos de hidrógeno de activos zerewitinoff también se puede acelerar mucho por las lactamas y azalactamas, formándose primero una asociación entre la lactama y el compuesto con hidrógeno ácido.

Si se emplean las aminas como catalizadores para la catálisis de la reacción con poliuretano, debe recordarse por supuesto que los polioles de poliéter-éster, preparados de acuerdo con la invención, catalizados con aminas opcionalmente ya contienen aminas catalíticamente activas. Sin embargo, es fácilmente posible para la persona experta en la técnica determinar mediante una serie de experimentos adecuados las cantidades de catalizadores de amina a añadir también opcionalmente.

Además pueden emplearse compuestos organometálicos convencionales como catalizadores para este fin, preferentemente compuestos de organoestaño, como por ejemplo sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y taurato de estaño (II), y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos minerales o ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño y dicloruro de dibutilestaño. Además, también pueden usarse compuestos que contienen azufre, como por ejemplo mercapturo de di-n-octilestaño (documento US-A 3 645 927).

Se emplean los catalizadores que catalizan particularmente la trimerización de grupos NCO para la preparación de materiales de poliuretano que tienen un elevado contenido en las denominadas estructuras de poli(isocianurato) ("espumas de pm"). Convencionalmente se emplean recetas que tienen excesos significativos de grupos NCO con respecto a los grupos OH para la preparación de dichos materiales. Las espumas de PIR convencionalmente se preparan

ES 2 333 477 T3

con índices característicos de 180 a 450, definiéndose el índice característico como la proporción entre grupos isocianato y grupos hidroxilo multiplicado por el factor de 100. Los catalizadores que contribuyen al desarrollo de estructuras de isocianurato son sales metálicas, como por ejemplo, acetato potásico o sódico u octoato sódico, y compuestos de amino, como por ejemplo 1,3,5-tris(3-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina.

Los catalizadores o las combinaciones de los catalizadores por regla general se emplean en una cantidad de entre aproximadamente 0,001 y 10% en peso, en particular de 0,01 a 4% en peso, en base a la cantidad total de compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los isocianatos.

En ausencia de humedad y de agentes sopladores que tienen una acción física o química, también pueden prepararse materiales de PU compactos, por ejemplo los elastómeros de PU, o los elastómeros moldeados de PU.

Opcionalmente pueden usarse conjuntamente 5 aditivos en la preparación de los materiales de PU compactos o en espuma. Los ejemplos que pueden mencionarse son aditivos tensioactivos, como por ejemplo emulsionantes, estabilizantes de espumas, reguladores de celdillas, agentes retardantes al fuego, agentes nucleadores, antioxidantes, estabilizantes, lubricantes y agentes para el desmoldeo, tintes, auxiliares para la dispersión y pigmentos. Los posibles emulsionantes son por ejemplo las sales sódicas de los sulfonatos de aceite de ricino o las sales de ácidos grasos con aminas, como por ejemplo dietilamina del ácido oleico o dietanolamina del ácido esteárico. También pueden usarse al mismo tiempo sales de metales alcalinos o sales de amonio de ácidos sulfónicos, como por ejemplo, de ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o de ácidos grasos, como por ejemplo ácido ricinoleico o de ácidos grasos poliméricos también como aditivos tensioactivos. Los posibles estabilizantes de espumas son, sobre todo, poliéter-siloxanos. Estos compuestos en general están formados de tal forma que los copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno estén unidos al radical de polidimetilsiloxano. Dichos estabilizantes de espumas pueden reaccionar con los isocianatos o no reaccionar con los isocianatos debido a la eterificación de los grupos OH terminales. Se describen por ejemplo en los documentos US-A 2 834 748, 2 917 480 y 3 629 308. Las estructuras generales de dichos estabilizantes de espumas se muestra en G. Oertel (ed.): "Kunststoff-Handbuch", volumen VII, Carl-Hanser-Verlag Munich, Vienna 1993, p. 113 - 115. Los copolímeros de polisiloxano y polioxilquileno ramificados mediante grupos alofanato, de acuerdo con el documento DE-A 25 58 523, son a menudo particularmente interesantes. También son adecuados otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados y aceites de parafina y reguladores de las celdillas, como por ejemplo parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Los poliácridatos oligoméricos que tienen radicales polioxilquileno y fluoroalcano como grupos laterales son además adecuados para mejorar la acción emulsionante, la dispersión de la carga, la estructura de las celdillas y/o su estabilización. Las sustancias tensioactivas se usan convencionalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del componente 1. También pueden añadirse retardantes de la reacción, por ejemplo las sustancias que tienen una reacción ácida, como por ejemplo ácido clorhídrico, o los ácidos orgánicos y haluros de ácidos y pigmentos o tintes y agentes retardantes al fuego conocidos *per se*, por ejemplo fosfato de tris-(cloroetilo), fosfato de tricresilo o fosfato y polifosfato de amonio, y además estabilizantes contra las influencias del envejecimiento y la intemperie, plastificantes y sustancias con actividad fungicida y bactericida. Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizantes de espumas así como de reguladores de las celdillas, retardantes de la reacción, estabilizantes, sustancias retardantes al fuego, plastificantes, tintes y cargas así como sustancias activas como fungicidas y bacteriostáticos que opcionalmente deben emplearse conjuntamente de acuerdo con la invención y los detalles del procedimiento de uso y modo de acción de estos aditivos se describen por R. Vieweg, A. Höchtlen (ed.): "Kunststoff-Handbuch", volumen VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966, p. 103-113.

Para la preparación de los materiales de PU, la proporción entre las cantidades de los grupos isocianato en los poliisocianatos 2 y los hidrógenos de los componentes 1, 3, 4 y 5 que son reactivos con los isocianatos puede variar mucho. Las proporciones convencionales son de 0,7: 1 a 5:1.

Los materiales de PU pueden prepararse mediante los procedimientos que se describen en la bibliografía, por ejemplo el procedimiento de un disparo o el procedimiento de prepolímeros, con ayuda de dispositivos de mezclado que son conocidos en principio por la persona experta en la técnica.

Ejemplos de la preparación de los poliéter-ésteres de acuerdo con la invención

Materias primas empleadas

Aceite de soja

Aceite de soja (refinado, es decir deslecitinado, neutralizado, decolorado y limpiado al vapor), obtenido de Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Munich.

Aceite de ricino (comparativo)

Aceite de ricino refinado (calidad de PU, número de OH: 160 mg de KOH/g, número de ácido max. 2 mg de KOH/g. Número de yodo: 86 g de I₂/100 g, contenido en agua max. 0,05%), obtenido de Alberdingk Boley GmbH, Krefeld.

ES 2 333 477 T3

Preparación de alcoxilato polimérico 1

Se mezclaron 1.190,2 g de glicerol y 58,8 g de una solución acuosa de KOH (que contenía 45% en peso de KOH) en un autoclave de 10 l a 60°C. La deshidratación se realizó a 108°C a vacío, agitando (450 rpm), hasta que se alcanzó una presión inferior a 10 mbar. Después se dosificaron 4.141,1 g de óxido de propileno a 110°C de tal forma que no se superara una presión total de 3 bares. Después de un tiempo de postreacción de 80 min. a 110°C, la mezcla de reacción se calentó minuciosamente durante 30 min. a vacío, igualmente a 110°C. El contenido del reactor se enfrió a 80°C y se añadieron 550,8 g de una solución acuosa de KOH (que contenía 45% en peso KOH). La deshidratación se llevó a cabo a vacío a 110°C hasta que se alcanzó una presión inferior a 10 mbar. El polímero alcalino tenía un número de álcali de 49,6 mg de KOH/g y un contenido en el alcoxilato de 12,6 equivalentes porcentuales.

Preparación del alcoxilato polimérico 2

Se mezclaron 4.290,0 g de glicerol y 15,5 g de una solución acuosa de KOH (que contenía 45% en peso de KOH) en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después se dosificaron 2.699,3 g de óxido de propileno a 110°C, agitando (450 rpm), de tal forma que no se superara una presión total de 3 bares. La mezcla se dejó postreaccionar a 115°C durante 180 min. La mezcla de reacción se calentó minuciosamente a vacío, igualmente a 115°C, hasta que se alcanzó una presión inferior a 10 mbar. El polímero alcalino tenía un número de álcali de 1 mg de KOH/g y un contenido en el alcoxilato de 0,09 equivalentes porcentuales.

Preparación de alcoxilato polimérico 3

Preparado de acuerdo con el procedimiento para la preparación del alcoxilato polimérico 1 con base del compuesto inicial glicerol (14,0% en peso) y óxido de propileno (86,0% en peso); contenido en alcoxilato: 18,0 equivalentes porcentuales; número de álcali: 45,6 mg de KOH/g.

Preparación del alcoxilato polimérico 4

Se mezclaron 4.432,0 g de glicerol y 142,4 g de una solución acuosa de KOH (que contenía 45% en peso de KOH) en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno. La deshidratación se realizó a 110°C a vacío, agitando (450 rpm), hasta que se alcanzó una presión inferior a 10 mbar. Después se dosificaron 3.568,0 g de óxido de propileno a 105°C de tal forma que no se superara una presión total de 3 bares. Después de un tiempo de postreacción de 90 min. a 110°C, la mezcla de reacción se calentó minuciosamente a 100°C durante 30 min. a vacío. El polímero alcalino tenía un número de álcali de 7,9 mg de KOH/g y un contenido en el alcoxilato de 0,8 equivalentes porcentuales.

Ambosol® 8080

Silicato de magnesio coloidal que tiene un contenido en agua de aprox. 23% en peso, fabricado por PQ France S.A.S, Usine de Lamotte, Trosly-Breuil, Francia.

Irganox® 1076

3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

Ejemplo A

Se limpiaron 989,3 g de glicerol, 3.101,4 g de aceite de soja y 9,2 g de imidazol con nitrógeno (50 ml/min.) en un autoclave de 10 l a 105°C y una velocidad de agitación de 450 rpm durante 1/2 h. Después se dosificaron 1.923,7 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3,57 h a 105°C y una velocidad de agitación igualmente de 450 rpm. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares, hacia el final de la fase de dosificación la presión del reactor alcanzó 2,2 bares. Después de un tiempo de postreacción de 1,5 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C y, después de enfriar a 80°C, se añadieron 3 g de Irganox® 1076. El número de OH del producto fue de 297,3 mg de KOH/g, el número de álcali fue de 1,211 ppm de KOH y la viscosidad a 25°C fue de 194 mPas.

Ejemplo B

Se depuraron 933,7 g de glicerol, 3.102,6 g de aceite de soja y 242,0 g de alcoxilato polimérico 1 con nitrógeno (50 ml/min.) en un autoclave de 10 l a 105°C y una velocidad de agitación de 450 rpm durante 1/2 h. Después se dosificaron 1.733,6 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3,36 h a 105°C y una velocidad de

ES 2 333 477 T3

agitación igualmente de 450 rpm. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares, hacia el final de la fase de dosificación la presión del reactor alcanzó 2,5 bares. Después de un tiempo de postreacción de 2,43 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C y, después de enfriar a 40°C, se añadieron 120 g Ambosol® 8080 y la suspensión formada se agitó durante 1 h. Después de la filtración, se añadieron 3 g de Irganox® 1076. El producto después se calentó minuciosamente durante otras 3 h a 110°C y con presión de 1 mbar. El número de OH del producto fue de 309 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 44,6 ppm de KOH y la viscosidad a 25°C fue de 204 mPas.

10 Ejemplo C

Se deshidrataron 986,3 g de glicerol, 3,105,6 g de aceite de soja y 26,8 g de una solución acuosa de KOH al 45% en un autoclave de 10 l a 110°C, una velocidad de agitación de 450 rpm y una presión de 0,05 bares durante 4 h a vacío. Después se dosificaron 1.914,8 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3,15 h a 105°C y una velocidad de agitación igualmente de 450 rpm. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares, hacia el final de la fase de dosificación la presión del reactor alcanzó 2,8 bares. Después de un tiempo de postreacción de 6,27 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C y, después de enfriar a 40°C, se añadieron 120 g Ambosol® 8080 y la suspensión formada se agitó durante 1 h. Después de la filtración, se añadieron 3 g de Irganox® 1076. El producto después se calentó minuciosamente durante otras 3 h a 110°C y con presión de 1 mbar. El número de OH del producto fue de 296 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 48,3 ppm de KOH y la viscosidad a 25°C fue de 191 mPas.

25 Ejemplo D

Se depuraron 1.434,8 g de trimetilolpropano, 3,102,0 g de aceite de soja y 9,0 g de imidazol con nitrógeno (50 ml/min.) en un autoclave de 10 l a 105°C y una velocidad de agitación de 450 rpm durante 1/2 h. Después se dosificaron 1.466,3 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3,28 h a 105°C y una velocidad de agitación igualmente de 450 rpm. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares, hacia el final de la fase de dosificación la presión del reactor alcanzó 1,44 bares. Después de un tiempo de postreacción de 2,0 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C y, después de enfriar a 80°C, se añadieron 3,1 g de Irganox® 1076. El número de OH del producto fue de 298 mg de KOH/g, el número de álcali fue de 1,140 ppm de KOH y la viscosidad a 25°C fue de 259 mPas.

35 Ejemplo E

Se calentaron 325,2 g de una solución de sorbitol en agua al 70% en peso minuciosamente a 125°C en un autoclave de 2 l durante 3 h a una velocidad de agitación de 450 rpm, estableciéndose una presión final constante de 10 mbar. Se añadieron 361,7 g de aceite de soja y 1,81 g de imidazol a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Después de una nueva evacuación hasta 0,05 bares y después de calentar hasta 105°C, se estableció una velocidad de agitación de 1.000 rpm. Se añadieron 962,3 g de óxido de propileno durante un periodo de 4,72 h de tal forma que la presión del reactor variaba entre 3,5 bares y 4 bares. Después de un tiempo de postreacción de 3,0 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 110°C y, después de enfriar a 80°C, se añadieron 0,59 g de Irganox® 1076. El número de OH del producto fue de 351 mg de KOH/g y la viscosidad a 25°C fue de 3.700 mPas.

50 Ejemplo F

Se depuraron 633,0 g de glicerol, 2.245,3 g de aceite de soja y 9,2 g de imidazol con nitrógeno (50 ml/min.) en un autoclave de 10 l a 105°C y una velocidad de agitación de 450 rpm durante 1/2 h. Después de esto, se añadieron 948,7 g de sacarosa en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Después de calentar a 105°C, se dosificaron 2.167,5 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 8,35 h a una velocidad de agitación de nuevo de 450 rpm. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares, la presión máxima del reactor fue de 3,5 bares. Después de un tiempo de postreacción de 1,63 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C y, después de enfriar a 80°C, se añadieron 3,0 g de Irganox® 1076. El número de OH del producto fue de 401 mg de KOH/g, el número de álcali fue 1,207 ppm de KOH y la viscosidad a 25°C fue 2,830 mPas.

60 Ejemplo G

Se mezclaron 870,7 g de sacarosa, 2.058,1 g de aceite de soja, 148,7 g de alcoxilato polimérico 1 y 884,4 g de alcoxilato polimérico 2 en un autoclave de 10 l a 50°C y una velocidad de agitación de 200 rpm en atmósfera de nitrógeno. Después de aumentar la velocidad del agitador a 450 rpm y calentar a 105°C, se dosificaron 1.525,5 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3,15 h. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares y se llevó a cabo de tal forma que no se superó una presión en el reactor de 5 bares. Después de un

ES 2 333 477 T3

tiempo de postreacción de 5,5 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C, después de enfriar a 47°C, se añadieron 19,85 g de ácido láctico al 88% y la mezcla se agitó durante 0,5 h. Finalmente, se añadieron 3 g de Irganox® 1076 y la mezcla se agitó igualmente durante 0,5 h. El número de OH del producto fue de 402,2 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 610 ppm de KOH y la viscosidad a 25°C fue de 2.710 mPas.

Ejemplo comparativo H

Se depuraron 632,8 g de glicerol con nitrógeno (50 ml/min.) en un autoclave de 10 l a 105°C y una velocidad de agitación de 450 rpm durante 1/2 h. Después de esto, se añadieron 2.242,6 g de aceite de ricino, 9,1 g de imidazol y 948,8 g de sacarosa en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Después de calentar a 105°C, se dosificaron 2.167,5 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3,12 h a una velocidad de agitación de nuevo de 450 rpm. La dosificación se inició a una presión de 0,05 bares, la presión máxima del reactor fue de 5,4 bares. Después de un tiempo de postreacción de 2,75 h, el producto se calentó minuciosamente durante 0,5 h a vacío a 105°C y, después de enfriar a 80°C, se añadieron 3,0 g de Irganox® 1076. El número de OH del producto fue de 459,6 mg de KOH/g y la viscosidad a 25°C fue de 8.260 mPas.

Ejemplo comparativo I

Se depuraron 267,2 g de aceite de ricino y 5,73 g de KOH con nitrógeno (50 ml/min.) en un autoclave de 2 l a 110°C y una velocidad de agitación de 450 rpm. Después se dosificaron 747,3 g de óxido de propileno en el autoclave: durante un periodo de 3,3 h a 110°C y una velocidad de agitación igualmente de 450 rpm. La dosificación del óxido de propileno se inició a una presión de 0,05 bares y se llevó a cabo de tal forma que no se superó una presión en el reactor de 4 bares. Después de un tiempo de postreacción de 4 h, se estableció una presión de nitrógeno de 1 bar y se dosificaron 186,8 g de óxido de etileno durante un periodo de 1,18 h, alcanzándose una presión del reactor máxima de 2,5 bares. Después de un tiempo de postreacción de 1 h, el contenido del reactor se enfrió a 40°C y se neutralizó mediante la adición de 132 g de agua destilada y 32,4 g de ácido sulfúrico al 1,85% en peso. Después de la adición de 0,65 g de Irganox® 1076, se llevó a cabo la deshidratación a 40°C a vacío y la mezcla se calentó minuciosamente durante 3 h a 110°C y después se filtró. El número de OH del producto fue de 51,7 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 2,01 mg de KOH/g y la viscosidad a 25°C fue de 500 mPas. El poliol desarrolló turbiedad al almacenar hasta la mañana siguiente a temperatura ambiente.

Ejemplo comparativo J

Inicialmente se introdujeron 395,5 g de alcoxilato polimérico 3 en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno y, después de la evacuación a 0,05 bar, se calentaron a 110°C, agitando (450 rpm). Después se dosificaron 20 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 4 min. Después de un tiempo de postreacción de 5 min., la mezcla se enfrió a 80°C, el vacío se rompió con nitrógeno y se añadieron 1.329,1 g de aceite de ricino en atmósfera de nitrógeno. Después de la nueva evacuación a 0,05 bares, la mezcla se calentó de nuevo a 110°C, y se dosificaron 3.333,7 g de óxido de propileno en el reactor a una velocidad de agitación de nuevo de 450 rpm durante un periodo de 6,9 h. Durante este procedimiento, se alcanzó una presión del reactor máxima de 3,8 bares. Después de un tiempo de postreacción de 6 h, se dosificaron 934,2 g de óxido de etileno durante un periodo de 2,12 h, alcanzándose una presión del reactor máxima de 2,5 bares. La mezcla se dejó postreaccionar durante 1,6 h y finalmente se calentó minuciosamente durante 30 min. a 110°C. El contenido del reactor se enfrió a 90°C y se neutralizó mediante la adición de 600 g de agua destilada y 124,6 g de ácido sulfúrico al 11,98% en peso. Después de la adición de 3,08 g de Irganox® 1076, se llevó a cabo la deshidratación a 110°C a vacío hasta que se alcanzó una presión de 0,1 mbar y la mezcla finalmente se filtró. El número de OH del producto fue de 61,3 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 1,5 mg de KOH/g y la viscosidad a 25°C fue de 510 mPas. El poliol desarrolló turbiedad al almacenar hasta la mañana siguiente a temperatura ambiente.

Ejemplo comparativo K

Inicialmente se introdujeron 395,3 g de alcoxilato polimérico 3 en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno y, después de la evacuación a 0,05 bar, se calentaron a 110°C, agitando (450 rpm). Después se dosificaron 20 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 5 min. Después de un tiempo de postreacción de 5 min., la mezcla se enfrió a 80°C, el vacío se rompió con nitrógeno y se añadieron 1.329,3 g de aceite de ricino en atmósfera de nitrógeno. Después de la nueva evacuación a 0,05 bares, la mezcla se calentó de nuevo a 110°C, y se dosificaron 3.333,8 g de óxido de propileno en el reactor a una velocidad de agitación de nuevo de 450 rpm durante un periodo de 8,1 h. Durante este procedimiento, se alcanzó una presión del reactor máxima de 3,8 bares. Después de un tiempo de postreacción de 4,8 h, se dosificaron 934,3 g de óxido de etileno durante un periodo de 1,8 h, alcanzándose una presión del reactor máxima de 2,6 bares. La mezcla se dejó postreaccionar durante 1,6 h y finalmente se calentó minuciosamente durante 30 min. a 110°C. El contenido del reactor se enfrió a 40°C y se neutralizó mediante la adición de una mezcla de 600 g de agua destilada y 131,7 g de ácido sulfúrico al 11,98% en peso. Después de la adición de 3,02 g de Irganox® 1076, se llevó a cabo la deshidratación a 110°C a vacío hasta que se alcanzó una presión de 0,1

ES 2 333 477 T3

mbar y la mezcla finalmente se filtró. El número de OH del producto fue de 60,4 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 0,56 mg de KOH/g y la viscosidad a 25°C fue de 500 mPas. El polirol permaneció claro al almacenar a temperatura ambiente durante un periodo de al menos 2 meses.

- 5 Los resultados analíticos de los poliéter-ésteres obtenidos de acuerdo con los Ejemplos I, J y K se comparan entre sí en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

	Poliéter-éster de acuerdo con el Ejemplo comparativo I	Poliéter-éster de acuerdo con el Ejemplo comparativo J	Poliéter-éster de acuerdo con el Ejemplo comparativo K
Contenido en aceite de ricino [%]	22	22	22
Número de OH calculado [mg de KOH/g]	35	51,7	51,7
Número de OH hallado [mg de KOH/g]	51,7	61,3	60,4
Desviación entre el número de OH encontrado y el calculado [%]	48	19	17
Número de ácido [ppm de KOH]	2.010	1.500	560
M_w/M_n	1,48	1,35	1,28
Aspecto a temperatura ambiente	turbio	turbio	transparente

La comparación entre los Ejemplos I y J muestra que en la preparación de los éteres que tienen números de OH bajos, la mezcla de reacción preferentemente debería limpiarse de las trazas de agua antes de poner el contacto el éster de ácidos grasos con el catalizador básico. La comparación de los Ejemplos J y K ilustra la ventaja de unas condiciones de procesamiento suaves si se emplean ácidos minerales fuertes diluidos en la neutralización.

ES 2 333 477 T3

Ejemplo L

Se mezclaron 1.422 g de sacarosa, 3.365 g de aceite de soja y 1.702 g de alcoxilato polimérico 4 en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de calentar a 105°C, se dosificaron 900 g de óxido de etileno en el autoclave durante un periodo de 65 minutos a 105°C. La mezcla de reacción se dejó postreaccionar a 105°C, hasta que no se observó ningún cambio más en la presión. El producto después se calentó minuciosamente a presión reducida a 110°C y después se dosificaron 1.630 g de óxido de propileno en el autoclave a 105°C durante un periodo de 172 minutos. La mezcla de reacción se dejó postreaccionar a 105°C, hasta que no se observó ningún cambio más en la presión. Después de enfriar a 90°C, el producto se neutralizó con ácido láctico. Después de calentar minuciosamente a presión reducida a 110°C, se añadieron 500 ppm Irganox® 1076 al producto. El número de OH del producto fue de 388,5 mg de KOH/g, el número de ácido fue de 145 ppm de KOH, el contenido en agua fue de 380 ppm, el número del color Gardner fue 3 y la viscosidad a 25°C fue de 2,276 mPas. Se calculó una funcionalidad de 3,5 para el producto. Se encontró que es ventajoso primero alcoxilar con óxido de etileno, dado que los grupos OH primarios formados ayudan a incorporación de sacarosa en el polioliol. Por lo tanto, no se observa deposición de cantidades residuales de la sacarosa del producto, como pasa a veces si se emplea exclusivamente óxido de propileno.

Ejemplo M

Se mezclaron 1.002 g de sacarosa, 2.005 g de aceite de soja, 905 g de glicerol y 11,2 g de N-metilimidazol en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de calentar a 107°C, se dosificaron 3.500 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 445 minutos a 107°C. La mezcla de reacción se dejó postreaccionar a 107°C, hasta que no se observó ningún cambio más en la presión. El producto después se calentó minuciosamente a presión reducida a 110°C y posteriormente se enfrió. Se obtuvo un líquido transparente de color oscuro.

El número de OH del producto fue de 389 mg de KOH/g, el contenido en agua fue de 100 ppm, el número de color Gardner fue 16 y la viscosidad a 25°C fue de 1,775 mPas. Se calculó una funcionalidad de 3,5 para el producto.

Ejemplo N

Se mezclaron 1.000 g de sacarosa, 2.002 g de aceite de soja, 911 g de glicerol y 11,15 g de imidazol en un autoclave de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de calentar a 107°C, se dosificaron 3.500 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 517 minutos a 107°C. La mezcla de reacción se dejó postreaccionar a 107°C, hasta que no se observó ningún cambio más en la presión. El producto después se calentó minuciosamente a presión reducida a 110°C y posteriormente se enfrió. Se obtuvo un líquido transparente de color rojizo muy oscuro.

El número de OH del producto fue de 391,6 mg de KOH/g, el contenido en agua fue de 90 ppm, el número de color Gardner fue 16 y la viscosidad a 25°C fue de 1,852 mPas. Se calculó una funcionalidad de 3,5 para el producto.

Una comparación de los Ejemplos M y N muestra que el uso de imidazol como catalizador da un producto de color muy oscuro. Con N-metilimidazol se obtiene un producto de color considerablemente más claro.

Ejemplo O

Se introdujeron 621,9 g de glicerol, 15,89 g de acetato potásico y 2245,6 g de aceite de soja en un autoclave de 10 l. Se realizó una limpieza durante 30 min. a 105°C, agitando a 450 r.p.m., haciendo pasar 50 ml de nitrógeno por min. Después de enfriar a 50°C, se añadieron 949,3 g de azúcar en atmósfera de nitrógeno. Después de calentar a 105°C, se añadieron 2176 g de óxido de propileno al autoclave durante un periodo de 4,2 h a una velocidad de agitación de 450 r.p.m. La adición se inició a una presión de 0,05 bares y se realizó de tal forma que no se superó una presión del reactor de 3 bares. Después de un tiempo de postreacción de 8 h, el producto se coció durante 0,5 h a 105°C a vacío. Después de enfriar a 40°C, se añadieron 20,57 g de ácido láctico al 85% y la mezcla se agitó durante 0,5 h. Finalmente, se añadieron 3 g de Irganox® 1076 y la mezcla se agitó de nuevo durante 0,5 h. El número de OH del producto fue de 398 mg de KOH/g y la viscosidad a 25°C fue de 2540 mPas.

Ejemplos de la espumación de los poliéter-ésteres de acuerdo con la invención

Materias primas empleadas

Comb. de polioliol A

Polioliol de poliéter con base de óxido de propileno; compuestos iniciales: sacarosa, etilenglicol, propilenglicol; número de OH 450 mg de KOH/g; funciones medias numéricas: 4,7.

ES 2 333 477 T3

Comb. de poliol B

Poliéter poliol con base de óxido de propileno; compuesto inicial: o-toluendiamina, número de OH: 400 mg de KOH/g.

Comb. de poliol C

Poliéter poliol con base de óxido de propileno; compuesto inicial: etilendiamina, número de OH: 470 mg de KOH/g.

Comb. de poliol D

Poliéter poliol con base de óxido de propileno; compuesto inicial: propilenglicol. Número de OH: 112 mg de KOH/g.

Catalizador 1

Pentametildipropilendiamina.

Catalizador 2

2,4,6-Tris[3-(dimetilamino)propil]s-hexahidrotiazina.

Catalizador 3

N,N-dimetilciclohexilamina.

B 8461® y B 846S®

Estabilizantes de espumas con base de poliéter-polisiloxanos; Goldschmidt AG, 45127 Essen.

Preparación del componente poliol

Los polioles y aditivos se mezclaron de acuerdo con las cantidades que se recogen (partes en peso) en la Tabla 2. La mezclas se evaluaron con respecto al comportamiento de las fases.

TABLA 2

Ejemplo → Componente↓	1 (comparación)	2	3	4	5
Comb. de poliol A:	65	-	-	-	-
Poliéter-éster del Ej. E	-	65	-	-	-
Poliéter-éster del Ej. F	-	-	65	-	-

ES 2 333 477 T3

5	Poliéter-éster del Ej. G	-	-	-	65	-
	Poliéter-éster del Ej. H	-	-	-	-	65
10	Comb. de poliol B:	10	10	10	10	10
15	Comb. de poliol C:.	15	15	15	15	15
	Comb. de poliol D	10	10	10	10	10
20	agua	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	B 8461®	2	2	2	2	2
25	Catalizador 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Catalizador 2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Catalizador 3	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
30	Comportamiento de las fases	homogéneo	homo- géneo	homo- géneo	homo- géneo	homo- géneo

TABLA 2 (continuación)

40	Ejemplo →	6	7	8	9	10
	Componente↓	(comparación)				
45	Comb. de poliol A:	65	55	47	41	41
50	Poliéter-éster del Ej. F	-	10	16	-	-
	Aceite de ricino	-	-	-	-	24
	Aceite de soja	-	-	-	24	-
55	Comb. de poliol B:	10	10	10	10	10
60	Comb. de poliol C:.	15	15	15	15	15
65	Comb. de poliol D:	10	10	10	10	10

ES 2 333 477 T3

agua	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
B 8461®	-	-	-	2	2
B 8465®	2	2	2,1	-	-
Catalizador 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Catalizador 2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Catalizador 3	1,05	1,05	1,1	1,05	1,05
Comportamiento de las fases	homogéneo	homo-géneo	homo-géneo	2 fases	homo-géneo

En cada caso, se agitaron 100 partes en peso de las mezclas de polioles homogéneas de la Tabla 2 con una mezcla de agentes sopladores de ciclopentano e isopentano en una proporción de 7:3 a 20°C.

Las proporciones en peso mínimas entre agente soplador y mezcla de polioles a las que se observa turbiedad se recogen en la Tabla 3. En el caso de solubilidades de los agentes sopladores superiores a 30 partes en peso de agente soplador en 100 partes de formulación de polioliol, se omitieron los análisis detallados.

TABLA 3

Comportamiento de las fases de mezclas de polioliol y agente soplador

Mezcla de agentes sopladores con mezcla de polioles de acuerdo con el ejemplo→	1 (comparación)	2	3	4	5
Inicio de la turbiedad cuando la proporción entre agente soplador y polioliol supera	17/100	>30/100	>30/110	>30/100	>30/100

TABLA 3 (continuación)

Mezcla de agentes sopladores con mezcla de polioles de acuerdo con el ejemplo →	6 (comparación)	7	8	10 (comparación)
Inicio de la turbiedad cuando la proporción entre agente soplador y polioliol supera	13/100	16/1100	19/100	11/100

Los ejemplos de las Tablas 2 y 3 muestran que si se usan exclusivamente polioles que no son de acuerdo con la invención como componentes de la formulación, se observan solubilidades de los agentes sopladores significativamente

ES 2 333 477 T3

menores. Pueden lograrse mejoras significativas en las solubilidades de los agentes sopladores mediante la adición de pequeñas cantidades de los poliéter-ésteres de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, dicho efecto no se establece si se usan mezclas físicas de triglicérido y polioles que no son de acuerdo con la invención.

Ejemplos de espumación 1-10

Se agitaron 100 partes en peso de poliol mezcladas con 14 partes en peso de agente soplador con Desmodur® 44 V 20 L (Bayer MaterialScience AG; MDI polimérico que tiene un contenido en isocianato de 31,5% en peso) de acuerdo con las cantidades que se citan en la Tabla 4 a 4.200 rpm durante 6-8 s. El índice característico fue de 110 en todos los casos. Se llenaron moldes dimensiones de 22 cm x 22 cm x 10 cm o 22 cm x 22 cm x 6 cm con la mezcla de reacción con las densidades aparentes que se citan en la Tabla 4. Las densidades aparentes elegidas fueron 10% superiores a las densidades aparentes de llenado mínimo determinadas. Los cuerpos espumados producidos en el molde de 10 cm de grueso se desmoldaron después de un tiempo de permanencia en el molde de 5 min. y su hinchado posterior se determinó 30 min. después de desmoldar. Se obtuvieron muestras de prueba de dimensiones de 20 cm x 20 cm x 3 cm de los cuerpos espumados producidos en los moldes de 6 cm de grueso para determinar las conductividades térmicas. Las conductividades térmicas se determinaron 2 h después de la producción de las espumas a una temperatura media de la espuma de 23°C.

TABLA 4

Recetas y resultados de espumación

Mezcla de agentes sopladores con mezcla de polioles del ejemplo →	1 (comparación)	2	3	4	5
Desmodur® 44 V 20 L (% en peso)	140	124	132	132	140
Densidad aparente de llenado del molde de 10 cm de grueso [kg/m ³]	33,8	32,1	33,8	34,2	35,5
Densidad aparente de llenado del molde de 6 cm de grueso [kg/m ³]	36,6	34,7	34,7	34,7	35,9
Después del hinchado [mm]	0,5	2,1	1,4	5,4	1,5
Conductividad térmica [mW/mK]	22,6	22,8	23,5	23,7	22,6

TABLA 4 (continuación)

Mezcla de agentes sopladores con mezcla de polioles del ejemplo →	6 (comparación)	7	8	10 (comparación)
Desmodur® 44 V 20 L (% en peso)	140	138	139	124
Densidad aparente de llenado del molde de 10 cm de grueso [kg/m ³]	-	-	33,8	33,2
Densidad aparente de llenado del molde de 6 cm de grueso [kg/m ³]	34,2	34,3	34,5	33,4
Después del hinchado [mm]	-	-	-	1,9
Conductividad térmica [mW/mK]	22,6	22,6	22,6	23,2

Los ejemplos de la Tabla 4 muestran que se asegura un hinchado posterior de los cuerpos formados bajo incluso con tiempos cortos de permanencia en el molde si las se emplean formulaciones de polioles que comprenden grandes cantidades de polioles de poliéter-éster de acuerdo con la invención preparados con catálisis de aminas.

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de preparación de polioles de poliéter-éster, en el que los compuestos iniciales que tienen átomos de hidrógeno activos zerewitinoff se hacen reaccionar con óxidos de alquileo bajo catálisis básica en presencia de ésteres de ácidos grasos para proporcionar polioles de poliéter-éster,

en el que se emplean ésteres de ácidos grasos en los que los radicales ácidos grasos no contienen grupos OH libres.

10 2. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador básico es una amina.

3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que se emplea de 5 a 85% en peso del éster de ácido graso, en base a la cantidad de producto final.

15 4. Un poliol de poliéter-éster, que se puede obtener mediante el procedimiento que se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. El uso de polioles de poliéter-éster como se reivindica en la reivindicación 4 para la preparación de poliuretanos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65