

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 384**

51 Int. Cl.:

C08G 2/22 (2006.01)
C08G 18/56 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08G 2/08 (2006.01)
C08G 4/00 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2017** **PCT/EP2017/071219**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018** **WO18037040**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2017** **E 17754181 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020** **EP 3504256**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polímeros de poliuretano con valor calorífico reducido**

30 Prioridad:

25.08.2016 EP 16185744

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

73 Titular/es:

COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

GÜRTLER, CHRISTOPH;
MARKER, VOLKER;
MÜLLER, THOMAS, ERNST;
LEVEN, MATTHIAS;
BIZZARRI, CLAUDIA y
LEITNER, WALTER

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 811 384 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

Procedimiento para la producción de polímeros de poliuretano con valor calorífico reducido

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero de poliuretano, que comprende la etapa de la reacción de un componente polioliol con un componente poliisocianato, en el que el componente polioliol comprende un oximetilenpolioliol, en el que la relación de cantidad del componente polioliol con respecto al componente poliisocianato se selecciona de modo que el polímero de poliuretano obtenido mediante la reacción presenta un determinado contenido en grupos oximetileno que proceden del oximetilenpolioliol.

En el momento actual se producen mundialmente más de 11 millones de toneladas de poliuretano por año. Bajo el aspecto de un modo de producción sostenible es deseable el uso de polioles que proceden al menos parcialmente de fuentes de materias renovables como materias primas de poliuretano. Como módulo C₁ se tiene en cuenta en particular formaldehído. El formaldehído no está unido a la disponibilidad de petróleo y es muy accesible en grandes cantidades. Un campo de uso importante para el formaldehído es la producción de materiales poliméricos a base de oximetileno (OM).

El documento WO 2014/095679 A1 describe un procedimiento para la producción de copolímeros de oximetileno modificados con NCO, que comprende la etapa de la polimerización de formaldehído en presencia de un catalizador, en el que la polimerización de formaldehído se realiza además en presencia de un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff, en el que un producto intermedio se obtiene y el producto intermedio obtenido se hace reaccionar con un isocianato, en el que se obtiene un copolímero de oximetileno modificado con NCO. Se mencionan poliisocianatos como posibles reactivos para la modificación de NCO. Los ejemplos de esta solicitud de patente desvelan sin embargo únicamente tolilisocianato, un monoisocianato. La producción de poliuretanos no se ha documentado; la influencia sobre las propiedades de poliuretanos tampoco se describen. Los documentos EP 2 505 609 A1 y US 3.670.050 describen a modo de ejemplo poliuretanos a base de polioximetilenpolioles, ascendiendo el contenido en grupos oximetileno a más del 50 % en peso.

El documento US 3.440.259 describe poliuretanos ignífugos a base de polioles que contienen unidades derivadas de aldehídos halogenados.

El documento EP 0 004 618 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de espumas blandas de poliuretano poco inflamables mediante reacción de poliisocianatos aromáticos, polioles, agentes ignífugos y agentes expansores así como dado el caso agentes de alargamiento de la cadena y aditivos, caracterizado porque como poliisocianatos aromáticos se usa una mezcla de difenilmetano-diisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos con un contenido en difenilmetano-diisocianatos del 40 al 90 % en peso, con respecto al peso total, como agente ignífugo se usan derivados de ácido cianico y como agente expansor se usa agua. Como derivado de ácido cianico inhibidor de la llama se desvela entre otros melamina.

Los poliuretanos convencionales tienen valores caloríficos proporcionalmente altos y con ello representan cargas de incendio considerables. Según el estado de la técnica se usan para la protección frente a incendios aditivos que inhiben la inflamabilidad. Estos aditivos están limitados en su alcance utilizable y en la actividad. Muchas de las sustancias usadas para ello conllevan además propiedades tóxicas, que pueden limitar el campo de uso permitido.

La presente invención se ha planteado el objetivo de facilitar un polímero de poliuretano, en el que se haya reducido el valor calorífico mediante la construcción básica de la estructura de polímero. Ventajosamente debía incluir la producción del polímero de poliuretano un módulo de C₁ no a base de petróleo. Formaldehído es un módulo de C₁ de este tipo, que debía ponerse disponible en el marco de la presente invención como módulo para la producción de materiales de poliuretano con bajo valor calorífico.

De acuerdo con la invención se soluciona este objetivo mediante un procedimiento para la producción de un polímero de poliuretano, que comprende la etapa de la reacción de un componente polioliol con un componente poliisocianato, en el que el componente polioliol comprende un oximetilenpolioliol, en el que la relación de cantidad del componente polioliol con respecto al componente poliisocianato se selecciona de modo que el polímero de poliuretano obtenido mediante la reacción presenta un contenido en grupos oximetileno procedentes del oximetilenpolioliol de ≥ 11 % en peso a ≤ 50 % en peso, preferentemente presenta de ≥ 11 % en peso a ≤ 45 % en peso y el contenido en grupos oximetileno que proceden del oximetilenpolioliol se determinó por medio de espectroscopía de resonancia de protones.

Los poliuretanos producidos de acuerdo con la presente invención presentan un valor calorífico más bajo que poliuretanos comparables, cuyo componente polioliol no contiene grupos oximetileno. Pueden producirse piezas moldeadas o espumas que se usan en la protección frente a incendios de edificios o en otras zonas sensibles tal como el transporte de personas. La reducción del valor calorífico puede conseguirse según esto sin la adición de aditivos que influyen en las propiedades del material. El valor calorífico ha de entenderse en este sentido en particular como valor calorífico según la norma DIN 51900, expresado en kJ/kg.

En el sentido de la presente invención ha de entenderse por oximetilenpolioles tanto oximetilenpolioles con una unidad de oximetileno como también polioximetilenpolioles con al menos dos unidades de oximetileno directamente sucesivas.

La composición del componente polioli se selecciona de modo que el poliuretano presenta un contenido en grupos oximetileno procedentes del oximetilenpolioli de ≥ 11 % en peso. Se prefiere un contenido de ≥ 11 % en peso a ≤ 50 % en peso, de manera especialmente preferente de ≥ 11 % en peso a ≤ 45 % en peso, de manera muy especialmente preferente de ≥ 20 % en peso a ≤ 45 % en peso.

- 5 El componente polioli puede incluir otros polioles. El contenido del oximetilenpolioli en el componente polioli y el contenido en grupos oximetileno en el oximetilenpolioli se seleccionan entonces de modo que el contenido total requerido de acuerdo con la invención en grupos oximetileno se cumpla en el poliuretano.

Los oximetilenpolioles en el sentido de la invención designan compuestos oligoméricos que contienen grupos oximetileno y presentan al menos 1,8, preferentemente 1,9 y más preferentemente dos grupos hidroxilo.

- 10 Un grupo oximetileno en el sentido de la invención comprende al menos una y preferentemente de 2 a 20 o preferentemente como máximo 150 unidades de oximetileno.

- El componente poliisocianato puede comprender en particular un di- o poliisocianato alifático o aromático. Ejemplos son 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) o bien sus dímeros, trímeros, pentámeros, heptámeros o nonámeros o mezclas de los mismos, isoforonadiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas con contenido discrecional de isómeros, 1,4-ciclohexildiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato (TDI), 1,5-naftildiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difetilmetandiisocianato (MDI) y/u homólogos superiores (MDI polimérico), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisindiisocianatos) con grupos alquilo C_1 a C_6 . Se prefiere en este sentido un isocianato de la serie de difetilmetandiisocianato.

- Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente pueden usarse de manera conjunta proporcionalmente también diisocianatos modificados con estructura uretdiona, isocianurato, uretano, carbodiimida, uretonimina, alofanato, biuret, amida, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula tal como por ejemplo 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) o trifetilmetano-4,4',4"-triisocianato.

- Es posible que el isocianato sea un prepolímero que puede obtenerse mediante reacción de un isocianato con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y polioles con un peso molecular de ≥ 62 g/mol a ≤ 8000 g/mol y funcionalidades OH de $\geq 1,5$ a ≤ 6 .

- 30 Formas de realización y otros aspectos de la presente invención se describen a continuación. Pueden combinarse entre sí de manera discrecional, siempre que el contexto no indique claramente lo contrario.

En una forma de realización del procedimiento, el componente polioli comprende un oximetilenpolioli A) y/o B), que pueden obtenerse mediante:

- 35 en el caso del oximetilenpolioli A)
reacción de formaldehído con un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff y comonomeros en presencia de un catalizador;

en el caso del oximetilenpolioli B)
reacción de un precursor de formaldehído oligomérico con un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff en presencia de un catalizador.

- 40 En el caso del oximetilenpolioli A) es el co-monómero preferentemente un óxido de alqueno, de manera especialmente preferente óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de estireno.

- Con respecto al formaldehído en la producción de oximetilenpolioli A) puede mencionarse que el formaldehído puede usarse en estado gaseoso, dado el caso como mezcla con gases inertes tal como por ejemplo nitrógeno o argón o como mezcla con dióxido de carbono gaseoso, supercrítico o líquido, o como solución de formaldehído. En el caso de soluciones de formaldehído puede tratarse de soluciones acuosas de formaldehído con un contenido en formaldehído entre el 1 % en peso y el 37 % en peso, que dado el caso pueden contener hasta el 15 % en peso de metanol como estabilizador. Como alternativa pueden usarse soluciones de formaldehído en disolventes orgánicos polares tal como por ejemplo metanol o alcoholes mono- o polihidroxílicos de peso molecular superior, 1,4-dioxano, acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo carbonato de etileno o carbonato de propileno, N-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, N,N'-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí, con agua y/u otros disolventes. La presencia de otras sustancias en solución está incluida igualmente de manera conjunta. Se prefiere el uso de mezclas de formaldehído gaseoso con argón o dióxido de carbono. Igualmente se prefiere el uso de soluciones de formaldehído en disolventes polares apróticos tal como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo carbonato de etileno o carbonato de propileno, N-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, N,N'-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí, y/u otros disolventes.

Como alternativa puede generarse formaldehído *in situ* a partir de una fuente adecuada de formaldehído. Como fuente de formaldehído pueden usarse sustancias que contienen formaldehído químicamente unido, habitualmente en forma de grupos oximetileno, y que en condiciones adecuadas pueden liberar formaldehído. Las condiciones adecuadas para la liberación pueden incluir por ejemplo temperaturas elevadas y/o el uso de catalizadores y/o la presencia de ácidos, bases u otros reactivos que conducen a la liberación de formaldehído monomérico. Las fuentes de formaldehído preferentes son 1,3,5-trioxano, paraformaldehído, polioximetileno, dimetilacetal, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano y/o 1,3-dioxepano, prefiriéndose especialmente 1,3,5-trioxano y paraformaldehído.

En cuanto a los precursores de formaldehído oligoméricos en la producción de oximetilenpoliol B) puede mencionarse que como fuente de formaldehído pueden usarse sustancias que contienen formaldehído químicamente unido, habitualmente en forma de grupos oximetileno, y que en condiciones adecuadas pueden liberar formaldehído. Las condiciones adecuadas para la liberación pueden incluir por ejemplo temperaturas elevadas y/o el uso de catalizadores y/o la presencia de ácidos, bases u otros reactivos que conducen a la liberación de formaldehído monomérico. Las fuentes de formaldehído preferentes son 1,3,5-trioxano, dimetilacetal, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano y/o 1,3-dioxepano.

Los compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención presentan en general masas molares de 62 a 30000 g/mol, preferentemente de 62 a 12000 g/mol, de manera especialmente preferente de 242 a 6000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 242 a 3000 g/mol y comprenden de 2 a 1000, preferentemente de 2 a 400, de manera especialmente preferente de 8 a 200 y de manera muy especialmente preferente de 8 a 100 unidades de repetición de oximetileno. Los compuestos iniciadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención tienen normalmente una funcionalidad (F) de 1 a 3, en determinados casos pueden ser éstos sin embargo también de funcionalidad superior, o sea tienen una funcionalidad > 3 . Preferentemente se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos de cadena abierta con grupos hidroxilo terminales, que tienen una funcionalidad de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, de manera especialmente preferente de 1,8 a 3. De manera muy especialmente preferente se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención compuestos iniciadores de formaldehído poliméricos lineales, que presentan una funcionalidad de 1,8 (por ejemplo GRANUFORM® de la empresa Ineos). La funcionalidad F se corresponde con el número de grupos OH terminales por molécula.

Con respecto al compuesto iniciador en la producción de oximetilenpoliol A) y oximetilenpoliol B) puede mencionarse que en este sentido preferentemente se trata de compuestos bifuncionales o de funcionalidad superior con un peso molecular promediado en número M_n de por ejemplo entre 100 y 3000 g/mol. La funcionalidad se establece a través de grupos funcionales que pueden desprotonarse, que contienen heteroátomos, terminales o dispuestos a lo largo de la cadena polimérica tal como por ejemplo grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino, Grupos ácido carboxílico o derivados de ácido carboxílico tal como por ejemplo amidas. El hidrógeno unido a N, O o S se denomina como hidrógeno activo de Zerewitinoff (o como "hidrógeno activo"), cuando proporciona metano por reacción con yoduro de metilmagnesio según un procedimiento descubierto por Zerewitinoff. Los compuestos iniciadores tienen normalmente una funcionalidad ≥ 2 , por ejemplo en un intervalo de ≥ 2 a ≤ 6 , preferentemente de ≥ 2 a ≤ 4 y de manera especialmente preferente de ≥ 2 a ≤ 3 .

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona el al menos un compuesto iniciador del grupo que está constituido por polieterpolioles, poliesterpolioles, polieteresterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles y poliacrilatopolioles.

Los polioles pueden presentar por ejemplo un peso molecular promediado en número M_n de ≥ 62 g/mol a ≤ 8000 g/mol, preferentemente de ≥ 90 g/mol a ≤ 5000 g/mol y de manera especialmente preferente de ≥ 92 g/mol a ≤ 2000 g/mol.

La funcionalidad OH promedio de los polioles es $\geq 1,8$, preferentemente $\geq 1,9$ y más preferentemente ≥ 2 por ejemplo en un intervalo de ≥ 2 a ≤ 6 , preferentemente de $\geq 2,0$ a ≤ 4 y de manera especialmente preferente de $\geq 2,0$ a ≤ 3 .

Los polieterpolioles que pueden usarse son por ejemplo politetrametilenglicolpoliéteres, tal como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica.

Igualmente son polieterpolioles adecuados productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epíclorhidrina en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales.

Son moléculas iniciadoras adecuadas para los polieterpolioles por ejemplo agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluenodiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol así como, ésteres que presentan grupos hidroxilo de polioles de este tipo con ácidos dicarboxílicos.

Son poliesterpolioles adecuados entre otros policondensados de di- así como además tri- y tetraoles y ácidos di- así como además tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres, también pueden usarse los correspondientes anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) o los correspondientes ésteres de poli(ácidos carboxílicos) de alcoholes inferiores para preparar los poliésteres.

Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e isómeros,

neopentilglicol o éster de neopentilglicol de ácido hidroxipivalico, Además pueden usarse también polioles tal como trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.

Como ácidos policarboxílicos pueden usarse por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloro-ftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido succínico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido dodecandioico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido cítrico, O ácido trimelítico. Los anhídridos correspondientes también pueden usarse como fuente de ácido.

Siempre que la funcionalidad promedio del poliol que va a esterificarse sea > 2 , pueden usarse adicionalmente también ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Los ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden usarse conjuntamente como participantes de la reacción en la preparación de un poliésterpoliol con grupos hidroxilo terminales, son por ejemplo ácido hidroxicaprónico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Son lactonas adecuadas entre otras cosas caprolactona, butirólactona y homólogos.

Los policarbonatopolioles que pueden usarse son policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo policarbonatodíoles. Éstos pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tal como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente díoles.

Ejemplos de tales díoles son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y díoles modificados con lactona del tipo anteriormente mencionado.

Los poliésteresterepolioles que pueden usarse son aquellos compuestos que contienen grupos éter, grupos éster y grupos OH. Los ácidos dicarboxílicos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono son adecuados para la producción de los poliésteresterepolioles, Preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con ≥ 4 a ≤ 6 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos aromáticos, que se usan de manera individual o en mezcla. A modo se mencionan ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ftálico, ácido pimérico y ácido sebácico así como en particular ácido glutárico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isotereftálico. Como derivados de estos ácidos pueden usarse por ejemplo sus anhídridos así como sus ésteres y semiésteres con alcoholes monohidroxílicos de bajo peso molecular con ≥ 1 a ≤ 4 átomos de carbono.

Como otro componente para la producción de poliésteresterepolioles se usan polieterpolioles, que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras tal como por ejemplo alcoholes polihidroxílicos. Las moléculas iniciadoras son al menos difuncionales, sin embargo pueden contener dado el caso también proporciones de moléculas iniciadoras de funcionalidad superior, en particular trifuncionales.

Las moléculas iniciadoras para estos polieterpolioles son por ejemplo díoles con pesos moleculares promediados en número M_n de preferentemente ≥ 18 g/mol a ≤ 400 g/mol o de ≥ 62 g/mol a ≤ 200 g/mol tal como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buteno-1,4-diol y 2-butino-1,4-diol, eterdíoles tal como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, tetrabutilenglicol, dihexilenglicol, trihexilenglicol, tetrahexilenglicol y mezclas de oligómeros de alquilenglicoles, tal como dietilenglicol.

Además de los díoles pueden usarse de manera conjunta también polioles con funcionalidades promediadas en número de > 2 a ≤ 8 , o de ≥ 3 a ≤ 4 , por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerol, sorbitano y pentaeritritol así como poli(óxido de etileno)polioles iniciados en trioles o tetraoles con pesos moleculares promedio de preferentemente ≥ 62 g/mol a ≤ 400 g/mol o de ≥ 92 g/mol a ≤ 200 g/mol.

Los poliésteresterepolioles pueden producirse también mediante la alcoxilación de productos de reacción que se obtienen mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos orgánicos y díoles. Como derivados de estos ácidos pueden usarse por ejemplo sus anhídridos, tal como por ejemplo anhídrido ftálico.

Los poliacrilatopolioles pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros olefínicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo o mediante copolimerización por radicales de monómeros olefínicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo con dado el caso otros monómeros olefínicamente insaturados. Ejemplos de ello son acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Los monómeros olefínicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido acrílico así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Los grupos hidroxilo terminales pueden encontrarse también en forma protegida. Los iniciadores de

radicales adecuados son aquellos del grupo de los compuestos azoicos, tal como por ejemplo azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de los peróxidos, tal como por ejemplo peróxido de di-*terc*-butilo.

Los catalizadores adecuados básicamente para la producción de los oximetilenpolioles A) y/o B se seleccionan del grupo de los catalizadores básicos y/o de los catalizadores ácidos de Lewis. Como catalizador se usan compuestos que catalizan la polimerización de formaldehído. En este sentido puede tratarse de catalizadores básicos o de catalizadores ácidos de Lewis que como centro ácido de Lewis contienen por ejemplo un metal del tercer, cuarto o quinto grupo principal, en particular boro, aluminio, estaño o bismuto, un metal del tercer o cuarto grupo secundario o de la serie de los lantanoides, vanadio, molibdeno, wolframio o un metal del octavo al décimo grupo secundario. Se prefieren catalizadores ácidos de Lewis.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el oximetilenpoliol presenta un peso molecular promediado en número de < 6000 g/mol, preferentemente de < 4500 g/mol, en el que el peso molecular promediado en número se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG).

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la funcionalidad hidroxilo promedio del componente poliol asciende a $\geq 1,8$, preferentemente a $\geq 1,9$ y más preferentemente a $\geq 2,0$. Los poliuretanos así obtenidos tienen propiedades duroplásticas debido a su estructura de red espacial. Es preferente que la funcionalidad hidroxilo promedio del componente poliol ascienda a de $\geq 2,2$ a $\leq 3,5$, más preferentemente a de $\geq 2,3$ a $\leq 3,0$.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el componente poliisocianato comprende un poliisocianato al menos trifuncional (es decir un poliisocianato que contiene al menos tres grupos NCO en la molécula). Los poliuretanos así obtenidos tienen propiedades duroplásticas debido a su estructura de red espacial. Como poliisocianato al menos trifuncional se tiene en consideración por ejemplo el isocianurato trimérico de 1,6-hexametilendiisocianato ("trímero de HDI").

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción con un índice de NCO de ≥ 90 a ≤ 200 . Se prefiere un índice de ≥ 100 a ≤ 180 .

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención comprende el componente poliol otro poliol, en el que al menos otro poliol se selecciona del grupo que está constituido por polieterpolioles, poliesterpolioles, polieteresterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles y poliacrilatopolioles. Los polioles pueden presentar por ejemplo un peso molecular promediado en número M_n de ≥ 62 g/mol a ≤ 8000 g/mol, preferentemente de ≥ 90 g/mol a ≤ 5000 g/mol y de manera especialmente preferente de ≥ 92 g/mol a ≤ 2000 g/mol.

La funcionalidad OH promedio de los polioles es $\geq 1,8$, preferentemente a $\geq 1,9$ y más preferentemente a ≥ 2 , por ejemplo en un intervalo de ≥ 2 a ≤ 6 , preferentemente de $\geq 2,0$ a ≤ 4 y de manera especialmente preferente de $\geq 2,0$ a ≤ 3 .

Los polieterpolioles que pueden usarse son por ejemplo politetrametilenglicolpoliéteres, tal como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica.

Igualmente son polieterpolioles adecuados productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epiclorhidrina en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales.

Son moléculas iniciadoras adecuadas para los polieterpolioles por ejemplo agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluenodiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol así como, ésteres que presentan grupos hidroxilo de polioles de este tipo con ácidos dicarboxílicos.

Son poliesterpolioles adecuados entre otros policondensados de di- así como además tri- y tetraoles y ácidos di- así como además tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres, también pueden usarse los correspondientes anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) o los correspondientes ésteres de poli(ácidos carboxílicos) de alcoholes inferiores para preparar los poliésteres.

Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e isómeros, neopentilglicol o éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico. Además pueden usarse también polioles tal como trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.

Como ácidos policarboxílicos pueden usarse por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido succínico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido dodecandioico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido cítrico, O ácido trimelítico. Los anhídridos correspondientes también pueden usarse como fuente de ácido. Siempre que la funcionalidad promedio del poliol que va a esterificarse sea > 2 , pueden usarse adicionalmente también ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Los ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden usarse conjuntamente como participantes de la reacción en la preparación de un poliésterpoliol con grupos hidroxilo terminales, son por ejemplo ácido hidroxicapróico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxiesteárico y similares. Son lactonas adecuadas entre otras cosas caprolactona, butirolactona y homólogos.

- 5 Los policarbonatopolioles que pueden usarse son policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo policarbonatodiolos. Éstos pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tal como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente dioles.

Ejemplos de tales dioles son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroxi)metilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo anteriormente mencionado.

- 15 Los poliésteresterepolioles que pueden usarse son aquellos compuestos que contienen grupos éter, grupos éster y grupos OH. Los ácidos dicarboxílicos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono son adecuados para la producción de los poliésteresterepolioles. Preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con ≥ 4 a ≤ 6 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos aromáticos, que se usan de manera individual o en mezcla. A modo se mencionan ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ftálico, ácido pimérico y ácido sebácico así como en particular ácido glutárico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isotereftálico. Como derivados de estos ácidos pueden usarse por ejemplo sus anhídridos así como sus ésteres y semiésteres con alcoholes monohidroxílicos de bajo peso molecular con ≥ 1 a ≤ 4 átomos de carbono.

- 20 Como otro componente para la producción de poliésteresterepolioles se usan poliéterpolioles, que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras tal como por ejemplo alcoholes polihidroxílicos. Las moléculas iniciadoras son al menos difuncionales, sin embargo pueden contener dado el caso también proporciones de moléculas iniciadoras de funcionalidad superior, en particular trifuncionales.

- 25 Las moléculas iniciadoras para estos poliéterpolioles son por ejemplo dioles con pesos moleculares promediados en número M_n de preferentemente ≥ 18 g/mol a ≤ 400 g/mol o de ≥ 62 g/mol a ≤ 200 g/mol tal como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buteno-1,4-diol y 2-butino-1,4-diol, eterdioles tal como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, tetrabutilenglicol, dihexilenglicol, trihexilenglicol, tetrahexilenglicol y mezclas de oligómeros de alquilenglicoles, tal como dietilenglicol.

Además de los dioles pueden usarse de manera conjunta también polioles con funcionalidades promediadas en número de > 2 a ≤ 8 , o de ≥ 3 a ≤ 4 , por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerol, sorbitano y pentaeritritol así como poli(óxido de etileno)polioles iniciados en trioles o tetraoles con pesos moleculares promedio de preferentemente ≥ 62 g/mol a ≤ 400 g/mol o de ≥ 92 g/mol a ≤ 200 g/mol.

- 35 Los poliésteresterepolioles pueden producirse también mediante la alcoxilación de productos de reacción que se obtienen mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos orgánicos y dioles. Como derivados de estos ácidos pueden usarse por ejemplo sus anhídridos, tal como por ejemplo anhídrido ftálico.

- 40 Los poli(acrilato)polioles pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo o mediante copolimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo con dado el caso otros monómeros olefinicamente insaturados. Ejemplos de ello son acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Los monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido acrílico así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Los grupos hidroxilo terminales pueden encontrarse también en forma protegida. Los iniciadores de radicales adecuados son aquellos del grupo de los compuestos azoicos, tal como por ejemplo azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de los peróxidos, tal como por ejemplo peróxido de di-*terc*-butilo.

- 50 En la producción del oximetilenpoliol se enlazan las unidades de oximetileno o bien directamente o indirectamente a través de uno o varios otros co-monómeros o espaciadores con los oligómeros adicionales. También es posible un enlace de varias unidades de oximetileno entre sí a través de uno o varios otros co-monómeros. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza, por tanto, en la producción del oximetilenpoliol la polimerización en presencia de otro co-monómero. Como otros co-monómeros pueden usarse por ejemplo éteres cíclicos, en particular epóxidos tal como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de estireno, oxetano, THF, dioxano, acetales cíclicos tal como por ejemplo 1,3-dioxolano o 1,3-dioxepano, ésteres cíclicos tal como por ejemplo γ -butirolactona, γ -valerolactona, ϵ -caprolactona, o anhídridos de ácidos cíclicos tal como por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido glutárico o anhídrido ftálico. Otros co-monómeros preferentes son epóxidos, acetales cíclicos y

ésteres cíclicos, otros co-monómeros especialmente preferentes son óxido de etileno, óxido de propileno, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxepano y ϵ -caprolactona.

La dosificación de otros co-monómeros puede realizarse en sustancia pura o en solución. En una forma de realización alternativa se realiza la dosificación de otros co-monómeros en mezcla con formaldehído o bien la fuente de formaldehído. La dosificación de otros co-monómeros puede realizarse antes de la dosificación, de manera paralela a la dosificación o a continuación de la dosificación de formaldehído o bien de la fuente de formaldehído.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la reacción en ausencia de un agente ignífugo. Los agentes ignífugos que van a evitarse se conocen por el experto en principio y se han descrito por ejemplo en "Kunststoffhandbuch", volumen 7 "Polyurethane", capítulo 6.1. Éstos pueden ser por ejemplo polioles que contienen bromo y cloro o compuestos de fósforo tal como los ésteres del ácido ortofosfórico y del ácido metafosfórico que contienen igualmente halógeno. En particular está excluido de acuerdo con esta forma de realización fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloro-isopropilo) (TDCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP).

Otro objeto de la presente invención es un polímero de poliuretano, que puede obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma de realización del polímero de poliuretano de acuerdo con la invención asciende el contenido en grupos oximetileno a ≥ 11 % en peso. Se prefiere un contenido de ≥ 11 % en peso a ≤ 50 % en peso, de manera especialmente preferente de ≥ 11 % en peso a ≤ 45 % en peso, de manera muy especialmente preferente de ≥ 20 % en peso a ≤ 45 % en peso. El contenido en grupos oximetileno en el poliuretano puede determinarse de la manera más sencilla a partir del equilibrio de masas de formaldehído en la producción del oximetilenpoliol, que se usó para la producción del poliuretano.

En otra forma de realización del polímero de poliuretano de acuerdo con la invención presenta éste un valor calorífico según la norma DIN 51900 de ≤ 26000 kJ/kg. Se prefiere un valor calorífico de ≤ 25000 kJ/kg, más preferentemente ≤ 24500 kJ/kg.

En otra forma de realización del polímero de poliuretano de acuerdo con la invención, éste no contiene ningún agente ignífugo. Los agentes ignífugos que van a evitarse se conocen por el experto en principio y se han descrito por ejemplo en "Kunststoffhandbuch", volumen 7 "Polyurethane", capítulo 6.1. Éstos pueden ser por ejemplo polioles que contienen bromo y cloro o compuestos de fósforo tal como los ésteres del ácido ortofosfórico y del ácido metafosfórico que contienen igualmente halógeno. En particular está excluido de acuerdo con esta forma de realización fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo) (TDCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP).

La presente invención se refiere además al uso de un polímero de poliuretano de acuerdo con la invención como material aislante.

La presente invención se describe en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Polioles usados

Poliol-1 Diol que contiene formaldehído obtenido a partir de trioxano con una composición en proporción en masa del 43 % de óxido de propileno, el 41 % de formaldehído, y el 16 % de óxido de etileno. El peso molecular promediado en número M_n ascendía a 5147 g/mol.

Poliol-2 Diol que contiene formaldehído obtenido a partir de trioxano con una composición en proporción en masa del 39 % de óxido de propileno, el 42 % de formaldehído, y el 19 % de óxido de etileno. El peso molecular promediado en número M_n ascendía a 7794 g/mol.

Poliol-3 Polipropilenglicol con un valor calorífico según la norma DIN 51900 de 30440 KJ/Kg. El peso molecular promediado en número M_n ascendía a 8000 g/mol.

Poliol-4 Polioli que contiene formaldehído con una composición en proporción en masa del 89 % de óxido de propileno y el 11 % de formaldehído. El peso molecular promediado en número M_n ascendía a 1801 g/mol.

Poliol-5 Arcol 1110 Covestro AG 700 g/mol, funcionalidad 3
PFA: Granuform®, Ineos, 94,5-96,5 % de proporción de POM

Poliisocianatos usados

Tolueno-2,4-diisocianato: Sigma Aldrich ≥ 98 %

Tolueno-2,6-diisocianato: Sigma Aldrich 97 %

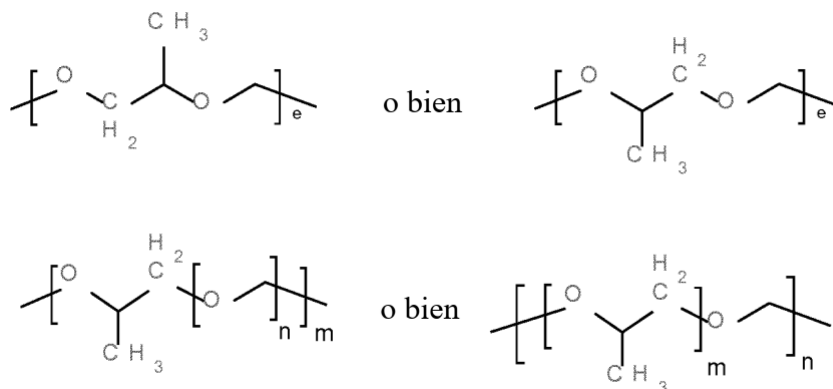
Desmodur W: H12-MDI, Covestro AG

Aditivos usados:

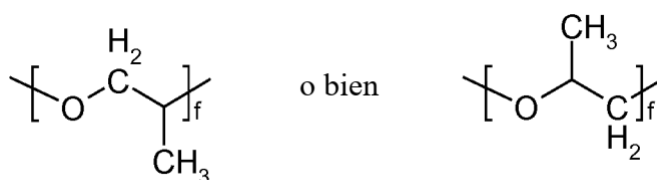
Melamina: Sigma-Aldrich 99 %

Descripción de los procedimientos

- 5 Cromatografía de permeación en gel (CPG): Las mediciones se realizan en un Agilent 1200 Series (G1310A Iso Pump, G1329A ALS, G1316A TCC, G1362A RID, G1365D MWD), detección a través de RID; agente eluyente: cloroformo (calidad para CPG), caudal 1,0 ml/min; Combinación de columna: columna previa PSS SDV 8x50 mm (5 µm), 2x PSS SDV lineal S 8x300 ml (5 µm). Las muestras de polipropilenglicol de masa molar conocida de la empresa "PSS Polymer Standards Service" se usaron para la calibración. Como software de registro de medición y de evaluación se usó el paquete de programa "PSS WinGPC Unity". El registro del cromatograma de CPG se realizó de acuerdo con la norma DIN 55672-1.
- 10 Espectroscopía de RMN de ¹H: Las mediciones se realizaron en un Bruker AV400 (400 MHz); la calibración de los desplazamientos químicos se realizó con respecto a trimetilsilano como patrón interno (δ = 0.00 ppm) o con respecto a la señal de disolvente (CDCl₃, δ = 7,26 ppm); s = singulete, m = multiplete, sa = singlete ancho, ac = área compleja. La indicación del tamaño de las integrales de superficie de las señales se realiza una con respecto a otra.
- 15 Durante la copolimerización resultó el oximetilenpolieterpoliol, que contiene por un lado unidades de oximetileno mostradas en la siguiente fórmula,

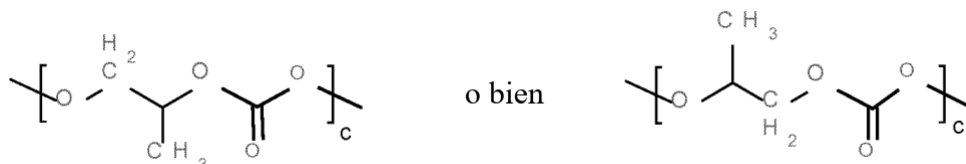


y por otro lado contiene unidades de poliéter mostradas en la siguiente fórmula.



- 20 La relación molar de grupos oximetileno (de formaldehído) con respecto a grupos éter en el oximetilenpolieterpoliol así como la proporción del formaldehído que ha reaccionado (C en % en mol) se determinaron por medio de espectroscopía de RMN de ¹H.

Si la copolimerización de formaldehído y óxido de propileno se realizó en presencia de un catalizador DMC, el poliol contiene además las unidades de policarbonato (PEC) mostradas a continuación.



- 25 La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de la empresa Bruker (AV400, 400 MHz).

Las resonancias relevantes en RMN de ¹H MR (con respecto a TMS = 0 ppm), que se usaron para la integración, son tal como sigue:

I1: 1,11 - 1,17: grupo metilo de las unidades de poliéter, la superficie de la resonancia se corresponde con tres

átomos de H

12: 1,25 - 1,32: grupo metilo de las unidades de policarbonato, la resonancia se corresponde con tres átomos de H (cuando están presentes unidades de PEC).

5 13: 3,093-4,143: grupo CH- y CH₂- de las unidades de poliéter, la superficie de la resonancia se corresponde con tres átomos de H

14: 4,40-5,20: grupo metilo de las unidades de oximetileno, la superficie de la resonancia se corresponde con dos átomos de H

Se han indicado la relación molar de grupos oximetileno con respecto a grupos éter en el oximetilen polieter poliol así como la proporción del óxido de propileno que ha reaccionado (C en % en mol).

10 Con consideración de las intensidades relativas, se calcula la proporción relativa n_i de las unidades estructurales individuales i con las integrales I_i según:

$$\begin{aligned}(\text{OP}): n_1 &= I_1/3 \\ (\text{PEC}): n_2 &= I_2/3 \\ (\text{CH}_2\text{O}): n_4 &= I_4/2\end{aligned}$$

15 Relación molar de grupos oximetileno con respecto a grupos éter en el polímero:

$$(\text{CH}_2\text{O})/(\text{OP}) = I_4 / I_1$$

La proporción molar del formaldehído que ha reaccionado (C en % en mol) con respecto a la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$C = [(I_4/2)/((I_1/3) + (I_2/3) + (I_3/3) + (I_4/2))] * 100\%$$

20 Las señales para CH₂O y PEC-CH (si está presente PEC) solapan parcialmente. Por lo tanto se suman todas las integrales de superficie de estas señales y se corrigen con respecto a la proporción de PEC-CH.

En ausencia de distintos grupos terminales, para copolímeros de oximetilenpoliéter con funcionalidad F (siendo F 2 para polioles con funcionalidad bihidroxi y 3 para polioles trifuncionales) puede calcularse la fórmula aditiva promedio con ayuda del peso molecular promedio determinado por índice de OH, M.W., según:

$$\text{MW} = (F \times 1000 \times \text{MW}_{\text{KOH}}) / (\text{Índice de OH})$$

25
$$f = \text{MW} / \sum((I_i/\#H_i) * \text{MW}_i)$$

siendo I_i la suma de las integrales de la unidad "i" y $\#H_i$ es el número de los protones en la unidad "i".

La multiplicación del factor obtenido f con las proporciones relativas n_i ($i = \text{PE}, \text{PEC}, \text{CH}_2\text{O}$) da como resultado el número promedio x_i de las unidades i en la suma aditiva promedio

$$\#OP: ((I_1/3) \times f) - (\#OP)_{\text{iniciador}}$$

$$\#(\text{CH}_2\text{O}) : (I_4/2) \times f$$

30 Espectroscopía de RMN de ¹³C: Las mediciones se realizaron en un Bruker AV400 (100 MHz); la calibración de los desplazamientos químicos se realizó con respecto a la señal de disolvente (CDCl₃, $\delta = 77,16$ ppm); APT (attached proton test): CH₂, C_{quart}: señal positiva (+); CH, CH₃: señal negativa (-); HMBC: Hetero multiple bond correlation; HSQC: Heteronuclear single-quantum correlation.

Los datos térmicos se determinaron por medio de DSC (differential scanning calorimetry).

35 Para la determinación del tiempo de inflamación se colocaron 0,5 g de la sustancia que va a someterse a prueba en una espátula de metal con un espesor de material de 0,5 mm. La muestra de material se calentó con un quemador de gas de potencia constante. Para ello se guardó una distancia uniforme de la boquilla del quemador de 5,0 cm hacia la muestra. La duración de la exposición hasta la inflamación de la muestra se midió con ayuda de un cronómetro y se tomó el promedio de determinaciones dobles.

40 A continuación se describe la realización de la polimerización mencionada por medio de ejemplos seleccionados.

Ejemplo 1 Producción de un poliuretano con un oximetilenpoliol

5 Bajo gas protector (argón) se disolvieron 21 g (4,080 mmol, 1 eq.) de poliol-1 en 120 ml de 1,2-diclorobenceno absoluto. Como catalizador se añadieron 26 mg (0,041 mmol, 0,01 eq.) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) y se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C. Con observación *in situ* por medio de espectroscopía de infrarrojo se añadió tolueno-2,4-diisocianato en pequeñas porciones, hasta que ya no se realizó ninguna reacción visible de diisocianato (1,054 g, 0,605 mmol, 1,48 eq.) durante 4 h. La mezcla de reacción se agitó con agitación durante otras 10 h a una temperatura de 80 °C y a continuación se separó el polímero formado mediante precipitación con n-pentano.

Rendimiento: 15,7 g; 71 %.

Los datos determinados en la caracterización del poliuretano están resumidos en la siguiente tabla.

Contenido en unidades de oximetileno	41 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de propileno)	43 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de etileno)	12 % en peso
Contenido en unidades de tolueno-2,4-diisocianato	3 % en peso
Peso molecular M_n	26265 g/mol
Índice de polidispersidad	2,2
Descomposición térmica	220 °C
Punto de fusión	160 °C
Entalpía de fusión	3,4 J/g
Valor calorífico según la norma DIN 51900	23527 kJ/kg
Tiempo de inflamación	6,6 s

10 **Ejemplo 2 Producción de un poliuretano con un oximetilenpoliol**

Bajo gas protector (argón) se disolvieron 14 g (1,796 mmol, 1 eq.) de poliol-2 en 40 ml de 1,2-diclorobenceno absoluto. Como catalizador se añadieron 12 mg (0,018 mmol, 0,01 eq.) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) y se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C. Se añadió tolueno-2,4-diisocianato (0,460 g, 0,266 mmol, 1,48 eq.) en tres porciones de igual tamaño durante un espacio de tiempo de 6 horas. La mezcla de reacción se agitó con agitación durante otras 10 h a una temperatura de 80 °C y a continuación se separó el polímero formado mediante precipitación con n-pentano.

15 Rendimiento: 11,4 g; 79 %.

Los datos determinados en la caracterización del poliuretano están resumidos en la siguiente tabla.

Contenido en unidades de oximetileno	41 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de propileno)	37 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de etileno)	18 % en peso
Contenido en unidades de tolueno-2,4-diisocianato	3 % en peso
Peso molecular M_n	12080 g/mol
Índice de polidispersidad	2,9
Descomposición térmica	211 °C
Punto de fusión	78 °C
Entalpía de fusión	17,1 J/g
Valor calorífico según la norma DIN 51900	23930 kJ/kg
Duración de inflamación	12,5 s

Ejemplo 3 Producción de un poliuretano con un oximetilenpoliol

- 5 Bajo gas protector (argón) se disolvieron 7 g (0,898 mmol, 1 eq.) de poliol-2 en 30 ml de 1,2-diclorobenceno absoluto. Como catalizador se añadieron 6 mg (0,009 mmol, 0,01 eq.) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) y se calentó la mezcla de reacción hasta 70 °C. Se añadió Desmodur W (0,589 g, 2,245 mmol, 2,50 eq.) en tres porciones de igual tamaño durante un espacio de tiempo de 7 horas. A continuación se añadieron 10 mg de 1-óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno (0,05 mmol, 0,05 eq.) y se agitaron durante otras 7 horas a 90 °C. El polímero formado se separó mediante precipitación con 100 ml de n-pentano.
Rendimiento: 5,9 g; 78 %.

Los datos determinados en la caracterización del poliuretano están resumidos en la siguiente tabla.

Contenido en unidades de oximetileno	39 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de propileno)	37 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de etileno)	18 % en peso
Contenido en unidades de Desmodur W	6 % en peso
Peso molecular M_n	18785 g/mol
Índice de polidispersidad	2,3
Descomposición térmica	190 °C
Punto de fusión	90 °C
Valor calorífico según la norma DIN 51900	24140 kJ/kg
Duración de inflamación	8,3 s

Ejemplo 4 Producción de una espuma de poliuretano con un oximetilenpoliol

- 10 Para la producción de una espuma blanda se dispusieron 9,95 g (4,700 mmol, 0,0142 eq.) del poliol-4 (disposición estadística de las unidades estructurales) en un bote de metal. Se añadieron agua, 0,33 g (18,000 mmol, 0,37 eq.) y 0,06 g de octanoato de estaño-(II) (0,148 mmol, $1,48 \cdot 10^{-4}$ eq.). La mezcla se agitó con una velocidad de 1400 r/min y se incorporó tolueno-2,6-diisocianato, 6,91 g (39,700 mmol, 0,079 eq.). Tras un tiempo de reacción de 5 minutos se había conseguido el volumen completo de la espuma.
- 15 Los datos determinados en la caracterización de la espuma de poliuretano están resumidos en la siguiente tabla.

Contenido en unidades de oximetileno	6 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de propileno)	51 % en peso
Contenido en unidades de tolueno-2,6-diisocianato	40 % en peso
Valor calorífico según la norma DIN 51900	27030 kJ/kg
Duración de inflamación	8,43 s

Oximetileno - Ejemplo comparativo 5: Producción de un poliuretano con un poliol sin contenido en formaldehído

- 20 Bajo gas protector (argón) se disolvieron 3 g (0,375 mmol, 1 eq.) del poliol-3 en 10 ml de 1,2-diclorobenceno absoluto. Como catalizador se añadieron 3 mg (0,004 mmol, 0,01 eq.) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) y se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C. Se añadió tolueno-2,4-diisocianato (0,098 g, 0,563 mmol, 1,48 eq.) en tres porciones de igual tamaño durante un espacio de tiempo de 6 horas. La mezcla de reacción se agitó con agitación durante otras 10 h a una temperatura de 80 °C y a continuación el polímero formado se liberó del disolvente mediante concentración a vacío (10^{-2} mbar) a una temperatura de 110 °C.
Rendimiento: 3,0 g; 97 %.

Los datos determinados en la caracterización del poliuretano están resumidos en la siguiente tabla.

Contenido en unidades de oximetileno	0 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de propileno)	97 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de etileno)	0 % en peso
Contenido en unidades de tolueno-2,4-diisocianato	3 % en peso
Peso molecular M_n	113100 g/mol
Índice de polidispersidad	1,1
Descomposición térmica	320 °C
Punto de fusión	-
Entalpía de fusión	0,0 J/g
Valor calorífico según la norma DIN 51900	28290 kJ/kg
Duración de inflamación	1,4 s

Ejemplo comparativo 6 Producción de un poliuretano con adición de melamina

5 Bajo gas protector (argón) se disolvieron 1,722 g (0,215 mmol, 1 eq.) de poliol-3 en 10 ml de 1,2-diclorobenceno absoluto. Como catalizador se añadió 1 mg (0,002 mmol, 0,01 eq.) de dilaurato de dibutilestano (DBTL). A esta mezcla se añadieron 0,675 g (5,336 mmol, 11 eq.) de melamina en forma de polvo y se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C. Se añadió tolueno-2,4-diisocianato (1,447 g, 8,318 mmol, 17,98 eq.) en tres porciones de igual tamaño durante un espacio de tiempo de 6 horas. La mezcla de reacción se agitó con agitación durante otras 10 h a una temperatura de 80 °C.

No se obtuvo poliuretano en el sentido del documento de patente EP 0 004 618 A1.

Ejemplo comparativo 7 Producción de un poliuretano con adición de paraformaldehído

10 Bajo gas protector (argón) se disolvieron 20,000 g (2,500 mmol, 1 eq.) del poliol-3 en 15 ml de 1,2-diclorobenceno absoluto. Como catalizador se añadió 16 mg (0,025 mmol, 0,01 eq.) de dilaurato de dibutilestano (DBTL). A esta mezcla se añadieron 5,800 g (14,500 mmol, 5,8 eq.) de paraformaldehído (masa molecular de 400 g/mol) en forma de polvo y se calentó la mezcla de reacción hasta 80 °C. Se añadió tolueno-2,4-diisocianato (2,530 g, 14,527 mmol, 5,8 eq.) en tres porciones de igual tamaño durante un espacio de tiempo de 6 horas. La mezcla de reacción se agitó con agitación durante otras 10 h a una temperatura de 80 °C y a continuación se separó el polímero formado mediante precipitación con n-pentano.
15 Rendimiento: 28,1 g; 97 %.

El poliuretano obtenido de esta manera presentaba una baja estabilidad térmica y se desarrollaban ya a 40 °C cantidades significativas de gas. Los gases que salen se identificaron por medio de espectroscopía de masa acoplada como formaldehído. En el intervalo de temperatura de 40 °C - 150 °C se midió una pérdida de peso del poliuretano del 15 % en peso.
20

Ejemplo comparativo 8 Producción de una espuma de poliuretano con un poliol

25 Para la producción de una espuma blanda se dispusieron 10,0 g (13,7 mmol, 0,0412 eq.) del poliol-5 (Arcol 1110) en un bote de metal. Se añadieron agua, 0,57 g (3,2 mmol, 0,06 eq.) y 0,05 g de octanoato de estaño-(II) (0,124 mmol, $1,24 \cdot 10^{-4}$ eq.). La mezcla se agitó con una velocidad de 1400 r/min y se incorporó tolueno-2,6-diisocianato, 14,6 g (83,9 mmol, 0,17 eq.). Tras un tiempo de reacción de 5 minutos se había conseguido el volumen completo de la espuma.

Los datos determinados en la caracterización de la espuma de poliuretano están resumidos en la siguiente tabla.

Contenido en unidades de oximetileno	0 % en peso
Contenido en unidades de poli(óxido de propileno)	51 % en peso
Contenido en unidades de tolueno-2,6-diisocianato	40 % en peso
Valor calorífico según la norma DIN 51900	27920 kJ/kg
Duración de inflamación	3,48 s

Comparación

La siguiente tabla muestra una comparación de los resultados para los poliuretanos de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 5 a 7.

Ejemplo	Poliol/aditivo	Contenido en unidades de oximetileno [% en peso]	Temperatura de descomposición [°C]	Valor calorífico [kJ/kg]	Duración de inflamación [s]
1	Poliol-1/-	41	220	23527	6,6
2	Poliol-2/-	41	211	23930	12,5
3	Poliol-2/-	39	190	24140	8,3
4 (comp.)	Poliol-4/-	6	n. d.	27030	8,7
5 (comp.)	Poliol-3/-	0	320	28290	1,4
6 (comp.)	Poliol-3/melamina	0	no se obtiene PU		
7 (comp.)	Poliol-4/PFA	20	<40	Liberación de formaldehído gaseoso	
8 (comp.)	Poliol-5/-	0	n. d.	27920	3,48
PFA Paraformaldehído; n.d. No determinado					

- 5 Una comparación de los ejemplos 1 a 4 con el ejemplo comparativo 5 demuestra que el valor calorífico de los poliuretanos de acuerdo con la invención (ejemplo 1 a 4) se ha reducido claramente en comparación con poliuretanos convencionales (ejemplo comparativo 5), mientras que la duración de inflamación para los poliuretanos de acuerdo con la invención (ejemplos 1 a 3, duración de inflamación $\geq 8,3$ s) y espumas de poliuretano (ejemplo 4, duración de inflamación $\geq 3,2$ s) se ha alargado claramente en comparación con poliuretanos convencionales (ejemplo comparativo 5). Por el contrario, con adición de melamina para la reducción del valor calorífico no se obtuvo poliuretano (ejemplo comparativo 6). Con el uso de una mezcla de un polieterpoliol y paraformaldehído se descompuso el poliuretano obtenido ya a bajas temperaturas de 40 °C con liberación de formaldehído gaseoso (ejemplo comparativo 7). Los poliuretanos de acuerdo con la invención presentan con ello un comportamiento frente a incendios especialmente ventajoso.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un polímero de poliuretano, que comprende la etapa de la reacción de un componente polioliol con un componente poliisocianato, en el que el componente polioliol comprende un oximetilenpolioliol, **caracterizado porque**
- 5 la relación de cantidad del componente polioliol con respecto al componente poliisocianato se selecciona de modo que el polímero de poliuretano obtenido mediante la reacción presenta un contenido en grupos oximetileno que proceden del oximetilenpolioliol de ≥ 11 % en peso a ≤ 50 % en peso, preferentemente de ≥ 11 % en peso a ≤ 45 % en peso y el contenido en grupos oximetileno que proceden del oximetilenpolioliol se determinó por medio de espectroscopía de resonancia de protones.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente polioliol comprende un oximetilenpolioliol A) y/o B), que pueden obtenerse mediante:
 - en el caso del oximetilenpolioliol A)
 - reacción de formaldehído con un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff y
 - comonómeros en presencia de un catalizador;
 - 15 en el caso del oximetilenpolioliol B)
 - reacción de un precursor de formaldehído oligomérico con un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff en presencia de un catalizador.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el oximetilenpolioliol presenta un peso molecular promediado en número de < 4500 g/mol, en el que el peso molecular promediado en número se determinó por medio
- 20 de cromatografía de permeación en gel (CPG).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la producción del oximetilenpolioliol al menos el un compuesto iniciador se selecciona del grupo de los polieterpolioliol, poliesterpolioliol, polieteresterpolioliol, polietercarbonatopolioliol, policarbonatopolioliol y poliacrilatopolioliol.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la funcionalidad hidroxilo promedio del
- 25 componente polioliol asciende a $\geq 1,8$, preferentemente a $\geq 1,9$ y más preferentemente a $\geq 2,0$.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente poliisocianato comprende un poliisocianato al menos trifuncional.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción se realiza con un índice de NCO de ≥ 90 a ≤ 200 .
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente polioliol comprende al menos otro polioliol seleccionado del grupo que está constituido por polieterpolioliol, poliesterpolioliol, polieteresterpolioliol, polietercarbonatopolioliol, policarbonatopolioliol y poliacrilatopolioliol.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la producción del oximetilenpolioliol se realiza la polimerización en presencia de otro co-monómero.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción se realiza en ausencia de un agente ignífugo.
11. Polímero de poliuretano, que puede obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 11 con un contenido en grupos oximetileno de ≥ 11 % en
- 40 peso a ≤ 50 % en peso, preferentemente presenta de ≥ 11 % en peso a ≤ 45 % en peso y el contenido en grupos oximetileno que proceden del oximetilenpolioliol se determinó por medio de espectroscopía de resonancia de protones.
13. Polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 con un valor calorífico según la norma DIN 51900 de ≤ 26000 kJ/kg.
14. Polímero de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, que no contiene agentes ignífugos.
- 45 15. Uso de un polímero de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14 como material aislante.