

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 828**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C08G 63/66** (2006.01)

**C08G 63/668** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2017 PCT/IB2017/055110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018 WO18037373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2017 E 17768869 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2022 EP 3504180**

54 Título: **Espuma rígida que comprende un polioli poliéster**

30 Prioridad:

**24.08.2016 FR 1601253**

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

**13.05.2022**

73 Titular/es:

**TEREOS STARCH & SWEETENERS BELGIUM  
(25.0%)**

**Burchtstraat 10**

**9300 Aalst, BE;**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (25.0%);**

**SOCIÉTÉ SOPREMA SAS (25.0%) y**

**UNIVERSITÉ DE STRASBOURG (25.0%)**

72 Inventor/es:

**BINDSCHEDLER, PIERRE ETIENNE;**

**SARBU, ALEXANDRU;**

**LAURICHESSE, STEPHANIE;**

**PERRIN, REMI;**

**FURTWENGLER, PIERRE;**

**AVÉROUS, LUC y**

**REDL, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 910 828 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

Espuma rígida que comprende un polioli poliéster

5 Campo técnico

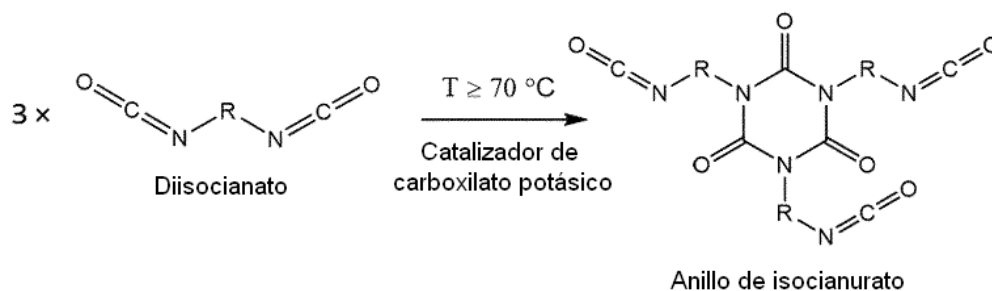
La presente invención se refiere a una espuma rígida de poliuretano que comprende un polioli poliéster que puede ser de origen biológico.

10 Antecedentes técnicos

Los poliuretanos (PU) son polímeros polivalentes y se usan en diferentes aplicaciones tales como automoción, mobiliario, construcción, calzado, aislamiento acústico y térmico con una producción mundial de 18 t en 2016, lo que sitúa al PU en el 6º puesto entre los polímeros basándose en los resultados anuales de producción mundial.

15 En la actualidad, la industria del PU depende en gran medida de componentes de origen petroquímico tales como los polioles poliésteres obtenidos por reacción de alcoxilación. Históricamente, los isocianatos se obtienen a partir de la química del fosgeno o del difosgeno. De acuerdo con diversas legislaciones, en particular el protocolo de Kioto en Europa, actualmente es obligatorio reducir las emisiones de gases de efecto invernadero desde la producción hasta el uso final de un producto. Un ejemplo muy ilustrativo de esto es la atención creciente que se presta al aislamiento de edificios, en particular al «bioaislamiento» de locales individuales y colectivos. Uno de los mejores materiales para el aislamiento de edificios es la espuma rígida de poliuretano (PUR), basada en la poliadiación de polioles y poliisocianuratos de alta funcionalidad que portan de 2 a 3 grupos isocianato para obtener materiales de celdas cerradas. La conductividad térmica de las espumas de PUR varía entre 20 mW/(mK) y 30 mW/(mK) frente a 30 mW/(mK) y 40 mW/(mK) para el poliestireno expandido (EPS) o 40 mW/(mK) y 50 mW/(mK) para el poliestireno extruido (XPS).

Actualmente, las espumas de PUR compiten con las espumas rígidas de poliisocianurato-poliuretano (PUIR) que presentan rendimientos superiores a los de las espumas de PUR convencionales. Las espumas de PUIR se basan en la trimerización de diisocianatos a alta temperatura en isocianurato cíclico, también denominado anillo triisocianúrico (Esquema 1), en presencia de un catalizador específico. La formulación de espuma de PUIR es ligeramente diferente a la de las espumas de PUR. Para obtener anillos de isocianurato trifuncionales se requiere un exceso de grupo funcional isocianato.



35 Esquema 1: Trimerización de diisocianato en presencia de catalizador basado en carboxilato potásico

Por tanto, puede usarse un polioli de funcionalidad inferior. La red de espumas de PUIR se basa en una química doble. El polioli reacciona con el isocianato para formar poliuretano. A continuación, los poliisocianatos en exceso se trimerizan en isocianurato cíclico, lo que explica la alta densidad de reticulación de la espuma final. La alta densidad de reticulación de las espumas de PUIR constituye su principal inconveniente, ya que induce friabilidad en el material.

La friabilidad de las espumas de PUIR se compensa en gran medida por sus propiedades superiores con respecto a las espumas de PUR, en particular por su mayor resistencia térmica. Se estableció que el intervalo de estabilidad térmica del grupo funcional uretano depende de su entorno químico y cambia entre 120 °C y 250 °C. El intervalo de estabilidad térmica del grupo funcional isocianurato también depende de los grupos funcionales químicos circundantes, pero se estima que está entre 365 °C y 500 °C. La mejor estabilidad térmica de los grupos funcionales isocianurato presentes en las espumas de PUIR es la explicación de su mejor resistencia al fuego en comparación con las espumas de PUR. La resistencia térmica de las espumas de PUIR con respecto a las espumas de PUR las hace realmente atractivas en el sector del aislamiento de edificios. Los sectores de edificación y construcción se enfrentan a nuevas normas de resistencia térmica y al fuego cada vez más drásticas con respecto a los materiales utilizados. A pesar de estas propiedades superiores, se han realizado pocas investigaciones sobre el sistema de PUIR en función de la sustitución del polioli de origen petroquímico por un polioli basado en sorbitol procedente de biomasa o una formulación que contenga un 100 % de polioli renovable. Recientemente, en la espuma de PUR-PUIR solo se han usado aceite de colza, glicerol crudo, aceite de ricino, microalgas y polioles basados en taninos.

Las propiedades de las espumas de PUIR están relacionadas principalmente con su morfología y su estructura interna, lo que tiene un efecto significativo en la conductividad térmica y las propiedades mecánicas. Está bien establecido que las propiedades térmicas de los materiales de espuma dependen principalmente de la cantidad de celdas cerradas y del gas que contienen (H. Fleurent y S. Thijs, *J. Cell. Plast.*, 1995, 31, 580-599). Además, está ampliamente aceptado que las propiedades mecánicas de los materiales expandidos dependen estrechamente de su densidad. J. Mills (N. J. Mills, *J. Cell. Plast.*, 2011, 47, 173-197) estudió las espumas de polietileno y poliestireno de celdas cerradas y mostró que el aire incluido en las celdas contribuía significativamente a la resistencia a la compresión de las espumas de baja densidad. Sin embargo, a menudo no se estudian en profundidad las propiedades mecánicas de las espumas de PUIR. J. Andersons *et al.* (J. Andersons *et al.*, *Mater. Des.*, 2016, 92, 836-845) trabajaron en espumas de poliisocianurato de origen parcialmente biológico, de baja densidad y de celdas cerradas. Estudiaron la anisotropía de la resistencia a la compresión de las espumas entre las direcciones longitudinal y transversal en la subida de la espuma. Mostraron que la proporción entre los módulos de Young y la fuerza en la dirección longitudinal y la dirección transversal es aproximadamente 3 y 1,4, respectivamente.

El documento US 4 404 295 A describe composiciones de poliéster polioles usadas para preparar espumas de poliuretano (columna 1, l.10 15). El ejemplo 3 describe la preparación de un poliéster polioliol a partir de ácido adípico, anhídrido ftálico, dietilenglicol y glicerol. En la preparación de este polioliol poliéster en una sola etapa, se usan un azúcar, dos dioles (idénticos) y dos ácidos.

La presente invención tiene como objeto desarrollar una nueva espuma de PUIR preparada a partir de productos de origen biológico y, más particularmente, un poliéster polioliol de origen biológico susceptible de reemplazar los polioles de origen petroquímico usados para las espumas del mercado en su aplicación tradicional. El objeto de la presente invención es proponer una espuma de origen biológico que presente propiedades mecánicas y físicas comparables a las de las espumas de origen petroquímico, por ejemplo, en términos de tamaño de celdas, degradación térmica, cinética, formación de espuma, dureza, compresibilidad, densidad o conductividad térmica.

#### Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a una espuma rígida o una composición que permite la obtención de una espuma rígida que comprende un polioliol poliéster obtenido mediante una primera policondensación (a) de un alditol Z, C3 a C8, y de dos diácidos Y e Y', idénticos o diferentes, C4 a C36 y una segunda policondensación (b) del producto obtenido en (a) con dos dioles X y X', idénticos o diferentes, C2 a C12.

Además, la invención se refiere a una espuma rígida o una composición que permite la obtención de una espuma rígida que comprende un polioliol poliéster de fórmula general Rx-Ry-Z-Ry'-Rx' en la que

- Z es un alditol C3 a C8, preferentemente C4 a C7, generalmente C5, C6,
- Ry y Ry' son diésteres de fórmula -OOC-C<sub>n</sub>-COO- con n comprendido entre 2 y 34, preferentemente entre 3 y 22, generalmente entre 4 y 10,
- Rx y Rx' son monoalcoholes, idénticos o diferentes, C2 a C12, preferentemente C3 a C8, generalmente C4.

Generalmente, por el término «espuma», tal como se usa, por ejemplo, en las expresiones «espuma de poliuretano» o «espuma de poliisocianurato», se entiende un compuesto de estructura alveolar tridimensional de tipo expandido. Dicha espuma puede ser rígida o flexible, de celdas abiertas o cerradas.

Por «espuma rígida» se entiende una espuma que presenta buena resistencia a la compresión y cuya estructura interna se deteriora irreversiblemente durante una deformación por compresión comprendida entre un 5 y un 50 %. Generalmente, tales espumas presentan temperaturas de transición vítrea (Tg) superiores a 100 °C, a menudo aproximadamente 200 °C. Generalmente, las espumas rígidas son espumas con una tasa elevada de celdas cerradas (generalmente superior al 90 %).

Se habla de poliuretano rígido (PUR), o poliisocianurato rígido (PUIR), para referirse a espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato.

Por «espuma de celdas cerradas» se entiende una espuma cuya estructura alveolar comprende paredes entre cada alveolo que constituye un conjunto de celdas unidas y diferentes que permiten encerrar un gas de expansión. Una espuma se califica como espuma de celdas cerradas cuando presenta un máximo de un 10 % de celdas abiertas. Generalmente, las espumas de celdas cerradas son predominantemente espumas rígidas.

Por «espuma de celdas abiertas» se entiende una espuma cuya estructura alveolar está constituida por una matriz alveolar continua de paredes abiertas entre las celdas que no permite encerrar un gas de expansión. Tal espuma permite la creación de vías de percolación dentro de su matriz alveolar. Generalmente, las espumas de celdas abiertas son predominantemente espumas flexibles o semirrígidas.

El término «polioliol poliéster» hace referencia a moléculas que comprenden grupos hidroxilo (dioles o alditoles) unidos

entre sí mediante enlaces éster. Por tanto, en el poliol poliéster de acuerdo con la invención, las moléculas X, Y, Z, Y' y X' están unidas entre sí mediante enlaces éster. Generalmente, los dioles X y X' y el alditol Z están unidos a los dos diácidos Y e Y' mediante enlaces éster formados cada uno entre un grupo funcional ácido de Y o de Y' y un grupo funcional hidroxilo primario de Z, X o X'. Ventajosamente, el poliol poliéster tiene pH neutro, generalmente cuando se obtiene mediante dos policondensaciones sucesivas seguidas de una etapa de neutralización (por ejemplo, con potasa o sosa).

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

Generalmente, el poliol poliéster de acuerdo con la invención presenta una masa molecular comprendida entre 350 g/mol y 2000 g/mol, preferentemente entre 420 g/mol y 1800 g/mol, y más preferentemente entre 450 y 1700 g/mol. De acuerdo con la invención, la masa molar del poliol poliéster puede determinarse mediante diferentes métodos tales como cromatografía de exclusión estérica.

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

$$\text{IOH} = \text{funcionalidad del poliol poliéster} \times 56109,37 / \text{Masa molar del poliol poliéster}$$

El índice de hidroxilo corresponde al número de mg de KOH necesarios para desprotonar todos los grupos hidroxilo presentes en un gramo de poliol. El índice de hidroxilo puede determinarse mediante análisis cuantitativo inverso usando potasa, por ejemplo de acuerdo con la norma ASTM 4274-99, en la que la valoración colorimétrica se reemplaza por una valoración peachimétrica.

Por «alditol» o «poliol» se entiende una forma hidrogenada de monosacárido cuyo grupo carbonilo (aldehído o cetona) se reduce a un hidroxilo primario o secundario. Generalmente, el alditol se elige entre glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitól, ribitol, dulcitol, manitol y volmitol.

Por «diácido» se entiende una cadena de carbono que comprende dos grupos ácido. De acuerdo con la invención, el poliol poliéster comprende dos moléculas de diácido, Y e Y'. Estas moléculas pueden ser idénticas o diferentes, C4 a C36, preferentemente C4 a C24. Generalmente, las dos moléculas de diácido se eligen independientemente entre ácido butanodioico (ácido succínico), ácido pentanodioico (ácido glutárico), ácido hexanodioico (ácido adípico), ácido heptanodioico (ácido pimélico), ácido octanodioico (ácido subérico), ácido nonanodioico (ácido azelaico), ácido decanodioico (ácido sebáico), ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico (ácido brasílico), ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, dímeros de ácidos grasos que tienen hasta 36 carbonos (C36) o su mezcla. Generalmente, Y e Y' son diácidos C5 a C16 o C6 a C12. Ventajosamente, las moléculas de diácido preferentes se eligen independientemente entre ácido adípico y ácido succínico.

Por «diol» se entiende una cadena de carbono que comprende dos grupos alcohol. De acuerdo con la invención, el poliol poliéster comprende dos moléculas de diol, X y X', idénticas o diferentes. Generalmente, las moléculas de diol se eligen independientemente entre 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol y su mezcla.

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

La invención también se refiere a una espuma rígida o una composición que permite la obtención de una espuma rígida que comprende un poliol poliéster obtenido mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

a) una etapa de policondensación a una temperatura comprendida entre 110 y 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, más preferentemente entre 130 y 170 °C, generalmente 150 °C, ventajosamente de 5 a 10 horas:

i. de un alditol Z, C3 a C8, preferentemente C4 a C7, ventajosamente C5-C6, elegido generalmente entre glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitól, ribitol, dulcitol, manitol y volmitol,

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

iii. de dos dioles X y X', idénticos o diferentes, C2 a C12, preferentemente C3 a C8, generalmente C4, ventajosamente elegidos independientemente entre 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-butanodiol y su mezcla,

b) opcionalmente, una etapa de neutralización de los grupos funcionales ácidos libres para volver a llevar el poliol poliéster a pH neutro (pH = 7), por ejemplo, mediante una base, generalmente una base fuerte tal como potasa, o

mediante una base débil tal como carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico o un mono, di, o trialcohol C4 a C8, tal como hexanol; preferentemente, la etapa de neutralización se realiza mediante adición de carbonato potásico o potasa.

5 Ventajosamente, durante la etapa de policondensación, los dioles X y X' y el alditol Z están en una proporción molar  $(X + X')/Z$  comprendida entre 1 y 3, preferentemente entre 1,5 y 2,5, incluso más preferentemente comprendida entre 1,8 y 2,2.

10 Generalmente durante la etapa de policondensación, los diácidos Y e Y' y el alditol Z están en una proporción molar  $(Y + Y')/Z$  comprendida entre 1 y 3, preferentemente entre 1,5 y 2,5, incluso más preferentemente comprendida entre 1,8 y 2,2.

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

20 Ventajosamente, la etapa de policondensación comprende una primera policondensación (a) del alditol Z y los diácidos Y e Y' y una segunda policondensación (b) del producto obtenido en (a) con los dioles X y X'. Esta policondensación en dos etapas permite la obtención del polioli poliéster con esta estructura simétrica. Generalmente, los diácidos Y e Y' son idénticos y/o los dioles X y X' son idénticos.

25 De acuerdo con un modo de realización, el alditol Z se mezcla con la o las moléculas de diácido Y e Y', y a continuación se incuba durante más de una hora, más preferentemente entre 2 y 5 horas, incluso más preferentemente entre 2,5 y 4 h, generalmente durante 3 horas. La o las moléculas de diol X y X' se añaden a la mezcla en un segundo tiempo y a continuación se incuban durante más de 4 horas, preferentemente entre 5 y 10 horas, generalmente entre 5,5 y 7 h. Preferentemente, la etapa de policondensación se realiza en vacío.

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

35 Además, la invención se refiere a una espuma rígida o una composición que permite la obtención de una espuma rígida que comprende un polímero que comprende el polioli poliéster de acuerdo con la invención, generalmente dicho polímero es un poliuretano y/o un poliisocianurato.

Ventajosamente, el polímero de acuerdo con la invención presenta una masa molar superior a  $1,7 \cdot 10^6$  g/mol. Generalmente, el polímero es un polímero reticulado.

40 Por «poliuretano» se entiende un polímero que comprende grupos funcionales uretano, dicho de otro modo, un polímero de uretano. Estos polímeros resultan principalmente de la reacción de polioles, en particular del polioli poliéster de la invención y poliisocianatos. Estos polímeros se obtienen generalmente a partir de formulaciones que presentan un índice de 100 a 150, preferentemente de 105 a 130, que corresponde a una proporción NCO/OH comprendida entre 1 y 1,5, preferentemente entre 1,05 y 1,3.

45 Por «poliisocianurato» se entienden los polímeros que resultan de la reacción de polioles, en particular del polioli poliéster de la invención y poliisocianatos, que contienen, además de enlaces uretano, otros tipos de grupos funcionales, en particular anillos triisocianúricos formados por trimerización de poliisocianatos. Estos polímeros, también denominados normalmente poliuretanos modificados o poliisocianurato-poliuretano, se obtienen generalmente a partir de formulaciones que presentan un índice de 150 a 700, preferentemente entre 200 y 500, incluso más preferentemente entre 250-400, es decir, una proporción NCO/OH comprendida entre 1,5 y 7, preferentemente entre 2,0 y 5,0 preferentemente entre 2,5 y 4,0.

50 De acuerdo con la invención, dicho polímero es una mezcla de poliuretano y poliisocianurato. Tal mezcla se observa, por ejemplo, cuando dicho polímero comprende grupos funcionales uretano y poliisocianatos trimerizados en anillos triisocianúricos. Generalmente, dicho polímero es una mezcla de poliuretano y poliisocianurato y presenta un índice superior a 100 o inferior o igual a 400, que corresponde a una proporción NCO/OH superior a 1 o inferior o igual a 4.

55 En el sentido de la presente invención, por proporción NCO/OH se entiende la proporción entre el número de grupos funcionales NCO del poliisocianato y el número de grupos funcionales OH del polioli poliéster, de los copolioles y de cualquier otro componente que comprenda grupos OH (agua, disolventes) presente en una formulación. La proporción NCO/OH se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Proporción NCO/OH} = M_{\text{exp}} P_i \times M_E P_i / M_{\text{exp}} \text{SAI} \times M_E \text{SAI}$$

65 donde:

- $M_{exp}Pi$  es la masa del poliisocianato;
- $M_{exp}SAI$  es la masa del alditol;
- $ME SAI$  es la masa equivalente del alditol y corresponde a la proporción entre la masa molar del alditol y la funcionalidad del alditol;
- 5 -  $MEPi$  es la masa equivalente del poliisocianato y corresponde a la proporción entre la masa molar del poliisocianato y la funcionalidad del poliisocianato.

En el sentido de la presente invención, por «enlace urea» se entiende un enlace urea disustituida, es decir, el producto de la reacción entre una amina primaria y un grupo funcional isocianato de un poliisocianato. Las aminas primarias pueden introducirse en la composición o son el producto de la reacción entre una molécula de agua y un grupo funcional isocianato de un poliisocianato.

Generalmente, dicha espuma rígida o composición que permite la obtención de dicha espuma rígida que comprende dicho polioliol poliéster de acuerdo con la invención o dicho polímero de acuerdo con la invención, en particular el prepolímero, comprende además un catalizador de reacción, un poliisocianato que tiene una funcionalidad al menos igual a 2, un estabilizante, un agente de hinchamiento, opcionalmente, un copolioliol y aditivos.

Por «copolioliol» se entiende un compuesto portador de dos grupos funcionales hidroxilo (tipo dioliol) o más (polioliol) añadido a la composición que comprende el polioliol poliéster para ajustar propiedades tales como funcionalidad o viscosidad, para crear nodos de reticulación o ser prolongador de cadena. La espuma de acuerdo con la invención comprende al menos un copolioliol C2 a C8, preferentemente C2 a C7, ventajosamente C2 a C6. El al menos un copolioliol puede elegirse ventajosamente entre etilenglicol, glicerol, 1,4-butanodiol, butano-1,3-diol, 1,3-propanodiol, propano-1,2-diol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propilenglicol, 3-oxapentano-1,5-diol, 2-[2-(2-hidroxi)etoxi]etanol, benceno-1,2,4-triol, benceno-1,2,3-triol, benceno-1,3,5-triol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volmitol, preferentemente el al menos un copolioliol se elige entre glicerol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-propilenglicol, 3-oxapentano-1,5-diol, y sorbitol, el al menos un copolioliol preferente se elige entre glicerol, etilenglicol, 1,4-butanodiol y sorbitol.

Generalmente, el copolioliol(es) está ajustado a una proporción polioliol poliéster/copolioliol(es) de 70/30 a 99/1, preferentemente de 75/25 a 95/5, incluso más preferentemente entre 80/20 y 92/8, generalmente entre 82/8 y 90/10, por ejemplo 85/15.

De acuerdo con la invención, la composición comprende dos copolioliolos, generalmente un copolioliol C2 y un copolioliol C3 o un copolioliol C2 y un copolioliol C4 o un copolioliol C2 y un copolioliol C5 o un copolioliol C2 y un copolioliol C6 o un copolioliol C3 y un copolioliol C5 o un copolioliol C3 y un copolioliol C4 o un copolioliol C3 y un copolioliol C6 o un copolioliol C5 y un copolioliol C6, o dos copolioliolos C3 o dos copolioliolos C5 o dos copolioliolos C6.

Ventajosamente, la composición comprende al menos un copolioliol C2, generalmente, dos copolioliolos, por ejemplo un copolioliol C2 y un copolioliol C3 o C4 o C5 o C6, generalmente, etilenglicol y glicerol, etilenglicol y eritritol, etilenglicol y xilitol, etilenglicol y arabitol, etilenglicol y ribitol, etilenglicol y dulcitol, etilenglicol y manitol, etilenglicol y 1,4-butanodiol, etilenglicol y 1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol, o etilenglicol y volmitol.

Ventajosamente, la composición comprende dos copolioliolos, generalmente en una proporción C2/C6 o C2/C5 o C2/C6 o C2/C3 o C3/C6 o C3/C5 o C5/C6 comprendida entre 95/05 a 50/50, preferentemente de 90/10 a 55/45, preferentemente de 87/13 a 60/40, más preferentemente de 85/15 a 62/38, incluso más preferentemente de 80/20 a 65/35.

Por «poliisocianato» se entiende todo compuesto químico que comprenda al menos dos grupos funcionales químicos isocianato (NCO) diferentes, dicho de otro modo, que tengan «una funcionalidad al menos igual a 2». Cuando el poliisocianato tiene una funcionalidad de 2, se habla de diisocianato. En el sentido de la presente invención, por funcionalidad se entiende el número total de grupos funcionales isocianato reactivos por molécula de isocianato. La funcionalidad de un producto se evalúa por valoración del grupo funcional NCO mediante un método de análisis cuantitativo inverso del exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico. Generalmente, dicho poliisocianato tiene una funcionalidad entre 2 y 5, preferentemente entre 2,5 y 3,5, incluso más preferentemente entre 2,7 y 3,3. Ventajosamente, dicho poliisocianato se elige entre poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y sus mezclas. Por ejemplo, pueden citarse 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, las mezclas de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, *m*-fenileno diisocianato, *p*-fenileno diisocianato, *cis/trans* ciclohexano diisocianato hexametileno diisocianato, *m*- y *p*-tetrametilxilileno diisocianato, *m*-xilileno, *p*-xilileno diisocianato, naftaleno-*m,m*-diisocianato, 1,3,5-hexametilmesitileno trisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-difenil-metano diisocianato, 4,4'-diisocianabifenileno 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenil diisocianato, 4,4",4"-trifenilmetano trisocianato, tolueno-2,4,6m-trisocianato, 4,4'-dimetil difenil metano-2,2',5,5'-tetraisocianato, e isocianatos alifáticos, tales como 4,4'-difenilmetano diisocianato hidrogenado, tolueno diisocianato (TDI) hidrogenado y meta- y paraxileno diisocianato hidrogenado de tetrametilxilileno diisocianato (isocianato TMXDI<sup>®</sup>, producto de American Cyanamid co, Wayne, NJ, EUA), meta-tetrametilxilileno diisocianato/trimetilolpropano 3:1 (isocianato Cythane 3160<sup>®</sup>, de la compañía American Cyanamid Co.), moléculas plurifuncionales tales como poli-diisocianato de difenilmetileno (pMDI) y sus análogos. Generalmente, el poliisocianato se elige entre tolueno diisocianato (TDI), 4,4'-difenilmetano diisocianato (o

4,4'-diisocianato de difenilmetileno o 4,4'-MDI), polimetileno polifenileno poliisocianato (MDI polimérico, pMDI) y su mezcla.

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

10 Ventajasamente, una composición destinada a la obtención de una espuma comprende dicho polioli poliéster de acuerdo con la invención o dicho polímero de acuerdo con la invención, en particular el prepolímero, al menos un catalizador de reacción, al menos un poliisocianato que tiene una funcionalidad al menos igual a 2, al menos un agente de hinchamiento, un estabilizante y opcionalmente un ignifugante, un copolioli.

15 Ventajasamente, cuando la composición es una espuma o una composición que permite la obtención de una espuma, el polioli poliéster preferente es un polioli poliéster de pH neutro y/o comprende un sorbitol a modo de alditol Z. Generalmente, el polioli poliéster preferente es bis(1,2-etanodiol)-sorbitol-diadipato, bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol-diadipato o bis(1,4-butanodiol)-sorbitol-diadipato, más preferentemente, bis(1,4-butanodiol)-sorbitol-diadipato, o bis(1,6-hexanodiol)-sorbitol-diadipato.

20 De acuerdo con la invención, una espuma comprende generalmente, tras polimerización, un polímero de acuerdo con la invención, en particular un polímero reticulado, al menos un catalizador de reacción, al menos un agente de hinchamiento, un estabilizante y opcionalmente, al menos un copolioli.

25 Por «agente de hinchamiento» se entiende un compuesto que induce, mediante una acción química y/o física, la expansión de una composición en el transcurso de una etapa de formación de espuma. Generalmente, el agente de hinchamiento químico se elige entre agua, ácido fórmico, ácido ftálico y ácido acético. El agente de hinchamiento físico se elige entre pentano e isómeros de pentano, hidrocarburos, hidrofluorcarburos, hidrocloreofluoroolefinas, hidrofluoroolefinas (HFO), éteres y sus mezclas. A modo de ejemplo de agente de hinchamiento de tipo éter puede citarse el metilal. De acuerdo con la invención, una mezcla de agente de hinchamiento químico y físico preferente es, por ejemplo, una mezcla de agua/isómero de pentano o ácido fórmico/isómero de pentano o agua/hidrofluoroolefinas o isómero de pentano/metilal/agua o incluso agua/metilal.

30 Por «estabilizante» se entiende un agente que permite la formación de una emulsión entre el polioli y el agente de hinchamiento, la nucleación de los sitios de expansión del agente de hinchamiento, así como la estabilidad física de la matriz polimérica durante el avance de las reacciones. Generalmente, los estabilizantes se eligen entre uno cualquiera de los copolímeros de silicona y glicol (por ejemplo, Dabco DC198 o DC193 comercializados por Air Products), copolímero no hidrolizable de silicona y glicol (por ejemplo, DC5000 de Air Products), copolímero de polialquileno y siloxano (por ejemplo, Niax L-6164 de Momentive), copolímero de metilsiloxano y polioxialquileno (por ejemplo, Niax L-5348 de Momentive), copolímero de poliéter-polisiloxano (por ejemplo, Tegostab B8870 o Tegostab B1048 de Evonik), copolímero de polidimetilsiloxano y poliéter (por ejemplo, Tegostab B8526 de Evonik), polietersiloxano (por ejemplo, Tegostab B8951 de Evonik), un copolímero de poliéter-polisiloxano modificado (por ejemplo, Tegostab B8871 de Evonik), un copolímero de polisiloxano y polioxialquileno en bloque (por ejemplo, Tegostab BF 2370 de Evonik) y sus derivados o sus mezclas.

35 Por «aditivos» se entiende agentes tales como antioxidantes (agentes para neutralizar extremos de las cadenas que explican la despolimerización o cadenas de comonomeros capaces de detener la propagación de la despolimerización), agentes de desmoldeo (talco, solución de parafina, silicona), antihidrólisis, biocidas, agentes anti-UV (óxido de titanio, triazinas, benzotriazoles) y/o ignifugantes (antimonio, compuestos fosforados, borados, nitrogenados).

40 Por «agente ignifugante», se entiende un compuesto que tiene la propiedad de reducir o impedir la combustión o el calentamiento de los materiales que impregna o recubre, se habla de retardante de llama o fuego. Por ejemplo, pueden citarse, solos o en mezcla, grafito, silicatos, boro, derivados halogenados o fosforados tales como fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP), fosfato de trietileno (TEP), ésteres de fosfato de triarilo, polifosfato de amonio, fósforo rojo, trishalogenarilo, y su mezcla.

45 Un ejemplo de composición de acuerdo con la invención que permite la obtención de una espuma rígida de poliuretano de celdas cerradas se formula generalmente con un índice comprendido entre 101 y 200, preferentemente entre 102 y 170, incluso más preferentemente entre 105 y 150 por ejemplo 115, es decir, una proporción NCO/OH comprendida entre 1,01 y 2, preferentemente entre 1,02 y 1,7, incluso más preferentemente entre 1,05 y 1,5 por ejemplo 1,2.

65 Generalmente, tal composición comprende:

- al menos de 1 a 100 partes, preferentemente de 40 a 100 partes, incluso más preferentemente entre 80 y 100 partes, de un polioliol poliéster de acuerdo con la invención,
- 0 a 70 partes, preferentemente de 1 a 50 partes, incluso más preferentemente entre 2 y 30 partes, de al menos un copolioliol,
- 150 a 500 partes, preferentemente de 160 a 425 partes, incluso más preferentemente entre 180 y 375 partes, de al menos un poliisocianato,
- 0,5 a 5 partes de al menos un catalizador, generalmente un catalizador aminado tal como dimetilciclohexilamina,
- 0,5 a 15 partes de al menos un agente de hinchamiento, generalmente de 0,5 a 12 partes, preferentemente de 0,6 a 10 partes, incluso más preferentemente de 0,7 a 9 partes, de un agente de hinchamiento químico tal como agua y/o de 0 a 60 partes, preferentemente de 0,5 a 30 partes, incluso más preferentemente de 1 a 25 partes, de un agente de hinchamiento físico tal como derivados de isopentano,
- 0 a 5 partes de un estabilizante tal como un copolímero de poliéter-polisiloxano y
- 0 a 20 partes de un agente ignifugante.

Una espuma rígida de poliuretano de celdas cerradas comprende, por ejemplo, 100 partes de un polioliol poliéster, 270 partes de un poliisocianato, 2 partes de un catalizador aminado tal como dimetilciclohexilamina, 6 partes de un agente de hinchamiento tal como agua, 2,5 partes de un estabilizante tal como un copolímero de poliéter-polisiloxano y 10 partes de un agente ignifugante.

Un ejemplo de una composición que permite la obtención de una espuma rígida de poliisocianurato de celdas cerradas se formula generalmente con un índice mínimo de 200, es decir, una proporción NCO/OH superior a 2,0, preferentemente un índice comprendido entre 250 y 450, incluso más preferentemente comprendido entre 300 y 400, es decir, una proporción NCO/OH comprendida preferentemente entre 2,5 y 4,5, incluso más preferentemente comprendida entre 3,0 y 4,0.

Una composición que permite la obtención de una espuma rígida de poliisocianurato de celdas cerradas comprende

- 60 a 100 partes, preferentemente de 70 a 100 partes, incluso más preferentemente entre 80 y 100 partes, del polioliol poliéster de acuerdo con la invención,
- 0 a 50 partes, preferentemente de 1 a 40 partes, incluso más preferentemente entre 5 y 20 partes de un copolioliol,
- 100 a 700 partes, preferentemente de 120 a 650 partes, incluso más preferentemente entre 150 y 575 partes, de al menos un poliisocianato,
- 0,1 a 13 partes, preferentemente de 0,5 a 12 partes, incluso más preferentemente entre 1 y 11 partes, de al menos un catalizador, preferentemente dos catalizadores, generalmente un catalizador aminado y un carboxilato potásico (por ejemplo, en una proporción catalizador aminado/carboxilato potásico de 0,2 a 2),
- 0 a 80 partes, preferentemente de 5 a 70 partes, incluso más preferentemente entre 10 y 60 partes, de al menos un agente de hinchamiento tal como un isómero de pentano,
- 0 a 8 partes, preferentemente de 1 a 7 partes, incluso más preferentemente entre 1,5 y 6 partes, de un estabilizante,
- 0 a 30 partes, preferentemente de 5 a 25 partes, incluso más preferentemente entre 10 y 20 partes, de un agente ignifugante.

Generalmente, una composición que permite la obtención de una espuma rígida de poliisocianurato de celdas cerradas comprende, por ejemplo, 85 partes del polioliol poliéster de acuerdo con la invención; 15 partes de un copolioliol tal como etilenglicol; 550 partes de un poliisocianato tal como polidiisocianato de difenilmetileno; 1,6 partes de un catalizador aminado tal como bis(2-dimetilaminoetil)éter; 7 partes de un carboxilato potásico tal como, por ejemplo, 2-etilhexanoato potásico; 0,8 partes de una triazina tal como 1,3,5-tri(3-[dimetilamino]propil)-hexahidro-s-triazina; 45 partes de un agente de hinchamiento tal como un isómero de pentano; 2,5 partes de un estabilizante y 15 partes de un agente ignifugante.

La invención también se refiere a un panel o un bloque de espuma rígida que comprende la espuma rígida de la invención, generalmente para aislamiento térmico o acústico, en particular de edificios, o aislamiento criogénico de refrigeradores, tanques de barcos de gas, o para relleno o ayuda a la flotación tal como en elementos de ayuda a la flotación (cinturón o chaleco) o deportes náuticos.

Por «panel» se entiende el que tiene aproximadamente forma de paralelepípedo rectangular que presenta superficies relativamente lisas y las siguientes dimensiones de 0,3 a 50 m<sup>2</sup> de superficie para un grosor de 10 a 1000 mm, preferentemente de 0,5 a 20 m<sup>2</sup> de superficie para un grosor de 15 a 500 mm; incluso más preferentemente de 0,8 a 15 m<sup>2</sup> de superficie para un grosor 17 a 400 mm, generalmente, de 1 a 7 m<sup>2</sup> de superficie para un grosor 20 a 250 mm. Algunos ejemplos de dimensiones son, generalmente, una superficie de 600 x 600 mm o 1200 x 600 mm para un grosor de 20 a 250 mm.

Por bloque se entiende una estructura de cualquier forma geométrica, paralelepípedo cúbico, en estrella o cilíndrica, con o sin huecos, con un volumen comprendido entre 1 cm<sup>3</sup> y 100 m<sup>3</sup>, preferentemente de 10 cm<sup>3</sup> a 70 m<sup>3</sup>, incluso más preferentemente de 100 cm<sup>3</sup> a 50 m<sup>3</sup>, generalmente de 0,5 a 35 m<sup>3</sup>, generalmente, de 1 a 30 m<sup>3</sup>.

La invención también se refiere a un método de obtención de panel o un bloque de espuma rígida de acuerdo con la

invención.

La invención se refiere a un método de aislamiento térmico, acústico o criogénico, en particular de edificios, conductos de transporte de fluidos o un método de relleno (de fisuras o espacio libre), impermeabilización (de estructuras, fisuras), sellado o mejora de la flotación (generalmente de elementos de ayuda a la flotación o de deportes náuticos) mediante la deposición o introducción de bloques o paneles de espuma de acuerdo con la invención o mediante la proyección de una espuma rígida o una composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con la invención.

La invención también se refiere a un proceso de obtención de una espuma rígida, generalmente de poliuretano o poliisocianurato, que comprende:

- una etapa de obtención de un polioli poliéster de acuerdo con la invención o un polímero de acuerdo con la invención, en particular un prepolímero de acuerdo con la invención,
- una etapa de adición de al menos un poliisocianato, al menos un agente de hinchamiento, un estabilizante y al menos un catalizador de reacción, y
- una etapa de polimerización.

Aunque con distintos significados, las expresiones «que comprende», «que contiene», «que consta de» y «que consiste en» se han usado de forma intercambiable en la descripción de la invención, y unas pueden reemplazarse por las otras. La invención se comprenderá mejor con la lectura de las figuras y ejemplos siguientes proporcionados únicamente a modo de ejemplo.

FIGURAS

Figura 1: Perfil de formación de espuma de PUIR de origen petroquímico: a. temperatura b. velocidad de expansión, c. altura máxima normalizada de la espuma.

Figura 2: Evolución de la temperatura del medio de reacción durante la formación de espuma de la referencia y de las dos espumas de origen biológico, B1-KO y B2-PC.

Figura 3: Aspecto de las espumas de PUIR: a) 100/0, b) B1-KO, c) B2-PC.

Figura 4: Imágenes MEB de la espuma de PUIR 100/0: a) en la dirección transversal a la expansión de la espuma, b) en la dirección longitudinal a la expansión de la espuma. Figura 5: Espectro de FTIR de las espumas de PUIR 100/0, 35/65, B1-KO y B2-PC.

Ejemplos

I. Material y método

a. Productos químicos

El poliéster polioli de origen petroquímico es un poliéster aromático basado en anhídrido ftálico modificado de STEPANP (STEPANPOL® PS-2412), denominado polioli de origen petroquímico. El poliéster polioli de origen biológico (BASAB) se obtuvo a partir de sorbitol de acuerdo con un proceso de esterificación descrito en la solicitud de patente FR 16/01253. Las propiedades de los polioles de origen petroquímico y de origen biológico se resumen en la Tabla 1. El *D*-sorbitol lo comercializa TEREOS SYRAL (sorbitol sup. 98 %, agua inf. 0,5 %, azúcares reductores inf. 0,1 %), 1,4-butanodiol (99 %) lo comercializa la compañía SIGMA ALDRICH, el ácido adípico (99 %) lo comercializa la compañía ACROS ORGANICS. El poliisocianato es 4,4'-metilénbis(isocianato de fenilo) (MDI) polimérico y la *N,N*-dimetilciclohexilamina (DMCHA, catalizador) provienen de BORSODCHEM (Ongronat 2500). Diversos catalizadores brutos tales como 1,3,5-tris(3-[dimetilamino]propil)-hexahidro-*s*-triazina los proporciona EVONIK (Tegoamin C41), bis(2-dimetilaminoetil)éter de BASF (Lupragen N205), 15 % en peso. Solución de octoato potásico (Ko) al 40 % en peso. Se usó un carboxilato potásico en etilenglicol (Pc) de EVONIK. El ignífugante usado es fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) de SHEKOY, el tensioactivo es polidimetilsiloxano (B84501) de EVONIK y el etilenglicol (EG) se obtuvo en ALFA AESAR (99 % de pureza). El isopentano de INVENTEC se usó como agente de hinchamiento. Todos estos productos químicos se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional.

Tabla 1: Principales propiedades del polioli poliéster de origen petroquímico y del BASAB

	Índice de hidroxilo (mg de KOH/g)	Índice de ácido (mg de KOH/g)	Viscosidad (25 °C, mPa.s)	Hidroxilo primario	Hidroxilo secundario	Tensión superficial (mN/m)
Origen petroquímico	230-250	1,9-2,5	4000	2	0	33,6 ± 0,9
BASAB	490-510	Inf. 3	14 000	2	4	40 ± 0,8

## b. Método general de obtención del BASAB

La reacción se realiza en un reactor estanco de acero inoxidable equipado con una paleta de agitación en forma de U, un aparato Dean Stark que presenta una salida en la parte superior del condensador para poder acoplarle una bomba de vacío, y una salida inferior para recuperar los condensados y una entrada y una salida de gases inertes. En el reactor se introducen, en forma de polvo, sorbitol y ácido adípico en una proporción molar 1/2 (sorbitol/ácido adípico). El reactor se coloca en atmósfera inerte y a continuación se calienta. Cuando la temperatura alcanza 100 °C, la agitación aumenta progresivamente hasta 170 rpm. Cuando la temperatura alcanza 150 °C, comienza la reacción y continúa durante 3 h. Tras 3 h, se introduce 1,4-butanodiol (denominado diol en lo sucesivo) en el reactor en una proporción molar (1,4-butanodiol/sorbitol) 2,2/1. La temperatura del medio de reacción vuelve a 150 °C (agitación siempre mantenida a 170 rpm, atmósfera inerte). Tras 2 h 30 después de volver a 150 °C, se realiza una pasada en vacío parcial durante un minuto y a continuación la presión atmosférica se devuelve a atmósfera inerte. Se realiza un nuevo lavado abundante en vacío parcial durante 2 minutos, 4 h 30 después de añadir dioles, y a continuación la presión atmosférica se devuelve a atmósfera inerte. El reactor se detiene 6 h 15 minutos después de introducir el diol (es decir, un tiempo total de reacción de 9 h 15 min a 150 °C), y el producto de reacción se recupera en caliente para tener una pérdida mínima durante la transferencia de material del reactor para el acondicionamiento del producto.

## c. Método general de preparación de espumas de PUIR

La proporción molar isocianato/hidroxilo (NCO/OH) se mantuvo a 3,2 en todas las formulaciones de PUIR. Para determinar la cantidad de isocianato, se tienen en cuenta todos los grupos hidroxilo reactivos, es decir, polioles, agua y disolventes que provienen del lote de catalizadores elegido. Basándose en el proceso de formación de espuma de dos componentes, se prepara una primera mezcla que contiene: polioles, catalizadores, tensioactivos (polidimetilsiloxano, B84501), retardadores de llama (TCPP), un agente de hinchamiento (isopentano) y agua. En cada preparación, el número de partes (p) de agua, TCPP y tensioactivos son constantes a 0,9 p, 15 p, 2,5 p, respectivamente, y la cantidad total de polioliol nunca supera 100 p. La cantidad de agente de hinchamiento se mantuvo constante a 24 p para obtener espumas de densidades comparables. La mezcla se agitó mecánicamente hasta obtener una emulsión blanca fina con una incorporación total del agente de hinchamiento. La mezcla y la temperatura de los poliisocianatos se controlaron y ajustaron a 20 °C. A continuación, se añadió rápidamente la cantidad apropiada de poliisocianato que permite una proporción NCO/OH de 3,2 con una jeringa a la emulsión. Toda la mezcla de reacción se agitó vigorosamente durante 5 s, a continuación se dejó que la espuma se expandiera libremente en un vaso de precipitados desechable de 250 ml a temperatura ambiente (controlada a 20 °C) o en un dispositivo FOAMAT. Se anotaron las constantes características de la cinética de formación de espuma, a saber, tiempo de crema, tiempo de hilo y tiempo de tacto libre. Antes del análisis, las muestras de espuma se conservaron a temperatura ambiente durante tres días para obtener una estabilidad dimensional completa (ausencia de encogimiento).

Como formulación de referencia se consideró una formulación que contenía únicamente un polioliol poliéster de origen petroquímico (Tabla 1). Esta formulación se traslada a formulaciones que contienen un 65 % y un 100 % (equiv. a 65 p y 100 p, respectivamente) de BASAB indicado como 35/65 y 0/100 (PS2412/BASAB), respectivamente. A continuación, la formulación se optimizó en formulaciones que contenían un 85 % (equiv. a 85 p) de BASAB. Las formulaciones que contienen BASAB se presentan en la Tabla 3.

Tabla 2: Formulación de espumas de PUIR expresada en número de partes

		Número de partes
Polioles	Origen petroquímico	100
Catalizador	C41	0,3
	N205	0,12
	K0	3
Otros	Agua	1
	Tensioactivo	2,5
	Ignífugante	15

## d. Caracterizaciones

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron con un instrumento TA Hi-Res TGA Q5000 en aire reconstituido (caudal 25 ml/min). Se calentaron muestras de 1 a 3 mg de temperatura ambiente hasta 700 °C (10 °C/min). Las principales temperaturas de degradación características son las del máximo de la curva derivada de pérdida de peso (DTG) ( $T_{deg., máx.}$ ) y se informaron las temperaturas características que corresponden al 50 % ( $T_{deg. 50 \%}$ ) y al 100 % ( $T_{deg. 100 \%}$ ) de pérdida de peso.

La espectroscopía infrarroja se realizó con un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Nicolet 380, usado en modo reflexión equipado con un módulo de diamante ATR (FTIR-ATR). Antes de cada análisis de muestra se recogió un fondo atmosférico (64 barridos, resolución 4 cm<sup>-1</sup>). Todos los espectros se normalizaron sobre un pico de estiramiento C-H a 2950 cm<sup>-1</sup>.

La temperatura de las espumas, alturas y velocidades de expansión, densidad y presión se registraron usando un FOAMAT FPM 150 (Messtechnik GmbH) equipado con recipientes cilíndricos, 180 mm de altura y 150 mm de diámetro, una sonda de ultrasonidos LR 2-40 PFT que registra alturas de la espuma, un termopar NiCr/Ni tipo K y un sensor de presión FPM 150. Los datos se registraron y analizaron con un *software* específico.

El contenido de las celdas cerradas se determina usando un Ultrapyc 1200e de Quantachrome Instruments basado en la técnica de expansión gaseosa (ley de Boyle). Para la primera medición se cortaron muestras cúbicas de espumas (aproximadamente 2,5 cm x 2,5 cm x 2,5 cm), y a continuación la muestra se seccionó de nuevo en ocho piezas y se repitió la medición. La segunda etapa permite corregir el contenido de las celdas cerradas en función de las celdas que se han dañado debido al corte de la muestra. Las mediciones se realizaron de acuerdo con las normas EN ISO4590 y ASTM 6226.

La morfología de las celdas de las espumas se observó con un microscopio electrónico de barrido de emisión electrónica (MEB), Jeol JSM-IT100. Las muestras cúbicas de espuma se cortaron con una hoja de microtomo y se analizaron en dos orientaciones características: longitudinal y transversal a la dirección de la subida de la espuma. Usando el *software* ImageJ (programa de procesamiento Open Source), se midió el tamaño medio de la celda como la proporción de aspecto de celda definida por la ec. 1 22.

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{D_F^{m\acute{a}x.}}{D_F^{m\acute{i}n.}}$$

Donde  $D_{Fm\acute{a}x.}$  y  $D_{Fm\acute{i}n.}$  son los diámetros máximo y mínimo de Fétet, n es el número de celdas medidas para una muestra dada.

## II. Resultados y discusión

### a. Cinética de la espuma de PUIR de referencia

La espuma de PUIR de origen petroquímico (100/0) de referencia presenta una formación de espuma rápida con tiempos característicos presentados en la Tabla 3.

Para evaluar la cinética de formación de espuma de estas formulaciones diferentes, se midieron los tiempos característicos de crema, tiempo de hilo y tiempo de tacto libre.

El tiempo de crema representa el inicio de la reacción de poliadición entre los grupos funcionales isocianato aportados por poliisocianato y agua o los grupos alcohol aportados por todos los polioles, copolíoies o aditivos presentes en la formulación. El tiempo de crema se caracteriza por un cambio de color del medio de reacción antes de la expansión de la espuma.

El tiempo de hilo representa el comienzo de la formación de la red polimérica de poliuretano y/o poliisocianurato. Se caracteriza por la formación de hilos pegajosos cuando se realiza contacto físico con la espuma en expansión.

El tiempo de tacto libre representa el final de la polimerización de la red de poliuretano y/o poliisocianurato en la superficie de la espuma. Se caracteriza por una espuma que ya no es pegajosa al tacto.

Los tiempos característicos registrados para 100/0 son 10 s, 60 s y 148 s para el tiempo de crema, el tiempo de hilo y el tiempo de tacto libre, respectivamente. El aspecto macroscópico de tal espuma de PUIR es característico (Figura 3a) y presenta un cuello habitual inducido por el segundo crecimiento de la espuma durante la trimerización de los isocianatos. Este segundo crecimiento es realmente visible en las mediciones de Foammat presentadas en la Figura 1b. La velocidad de expansión de la espuma comienza a disminuir tras 30 s de reacción y aumenta nuevamente tras 60 s de reacción. La curva de temperatura de la espuma (Figura 1a) también muestra un punto de inflexión a los 50 s y aumenta hasta 150 °C, que corresponde a la trimerización de los isocianatos. El mismo fenómeno es visible en la Figura 1c, que representa la altura máxima de la espuma. Tras 50 s se observa una variación de la pendiente y la altura máxima aumenta rápidamente del 80 al 100 % con la trimerización de los isocianatos.

### b. Cinética de las espumas de PUIR que contienen BASAB

Se produjeron dos formulaciones similares a la referencia (100/0) que contenían solo PS 2412 con las siguientes proporciones de poliésteres polioli: 35/65 y 0/100 (partes/partes) de PS 2412/BASAB (Tabla 3). El análisis del tiempo

de crema de las formulaciones 35/65 y 0/100 permite constatar que el comienzo de la reacción de poliadición entre polioles y poliisocianatos se retrasa con respecto a la referencia de 9 y 14 s respectivamente. El tiempo de hilo de la espuma 0/100 no puede medirse porque ciertamente se confunde con el tiempo de tacto libre superior a 300 s, mientras que la referencia presenta un tiempo de tacto libre de 148 s. La comparación de estos dos tiempos de tacto libre muestra claramente que la mezcla de catalizadores usada tradicionalmente para la formulación que contiene un 100 % de polioliol de origen petroquímico no es tan adecuada para la formulación que contiene un 100 % de polioliol de origen biológico de la invención. Es decir, la exotermia de la reacción de poliadición es diferente y provoca menor actividad de los catalizadores. La activación de estos catalizadores explica la rapidez de formación de la red de poliuretano y explica la reacción de formación de los anillos triisocianúricos.

Sorprendentemente, la formulación 35/65 presenta un tiempo de tacto libre inferior a 48 s que la referencia. Esto significa que las 35 partes de PS 2412 son suficientes para mantener la activación del juego de catalizadores tradicional. Además, la funcionalidad superior y no convencional del BASAB para una formulación de PUIR permite alcanzar más rápidamente el tiempo de tacto libre característico de la espuma.

Se prepararon dos formulaciones idénticas al control reemplazando el polioliol de referencia PS 2412 por BASAB. Pudieron obtenerse espumas con buenas características para la espuma 35/65. Sin embargo, durante un reemplazo total, las espumas 0/100 obtenidas presentan tiempos relativamente lentos de formación de espuma característicos medidos.

De hecho, se obtienen mejores resultados usando una combinación de un copolioliol con BASAB. Se prefirió EG porque, al ser un diol corto, mostró ser muy reactivo, para favorecer el inicio de la primera reacción exotérmica y aumentar la reacción entre BASAB y las moléculas de poliisocianato. Después de diferentes ensayos de proporción BASAB/EG, la razón 85 % en peso/15 % en peso mostró el mejor resultado en la formulación de espuma de PUIR.

Se compararon dos catalizadores: octoato potásico (Ko) y un carboxilato potásico (Pc). Este último catalizador más pequeño presenta mayor movilidad y, por tanto, una actividad más importante en el medio.

Las formulaciones optimizadas resultantes, a saber, una formulación B1-K0 que comprende un 100 % de polioliol poliéster de origen biológico (85 partes de BASAB y 15 partes de etilenglicol) y octoato potásico (Ko) y una formulación B2-PC que comprende un 100 % de polioliol poliéster de origen biológico (85 partes de BASAB y 15 partes de etilenglicol) y carboxilato potásico (Pc) se detallan en la Tabla 3. La formulación de referencia (100/0) comprende un 100 % de polioliol poliéster de origen petroquímico (PS 2412) y octoato potásico (Ko).

Tabla 3: Tasas de catalizador y tiempos característicos de las diferentes espumas de PUIR. <sup>a</sup>: expresado en número de partes con respecto al producto final, <sup>b</sup>: expresado en porcentaje con respecto al producto final, n.m: no medible.

		Referencia (100/0)	35/65	0/100	B1-K0	B2-PC
Formulación	PS 2412	100 <sup>a</sup>	35	0	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
	BASAB	0 <sup>a</sup>	65	100	85 <sup>a</sup>	85
	EG	0 <sup>a</sup>	0	0	15 <sup>a</sup>	15 <sup>a</sup>
	Ko	0,12 <sup>b</sup>	0,12 <sup>b</sup>	0,12 <sup>b</sup>	0,17 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>
	N205	0,03 <sup>b</sup>	0,03 <sup>b</sup>	0,03 <sup>b</sup>	0,08 <sup>b</sup>	0,22 <sup>b</sup>
	Tegoamin C41	0,08 <sup>b</sup>	0,08 <sup>b</sup>	0,08 <sup>b</sup>	0,21 <sup>b</sup>	0,11 <sup>b</sup>
	Pc	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	0,97 <sup>b</sup>
Tiempos característicos	Tiempo de crema (s)	10	19	24	12	11
	Tiempo de hilo (s)	60	76	n.m	134	82
	Tiempo de tacto libre (s)	148	100	≥300	166	120

La formulación B1-KO catalizada con el mismo catalizador que la referencia, pero en mayor cantidad, presenta un tiempo de crema relativamente similar al de esta última (Tabla 3). Sin embargo, B1-KO presenta un tiempo de hilo con un retraso de 74 s en comparación con el de la referencia y un retraso de 18 s para el tiempo de tacto libre. Por tanto, a partir de estos resultados parece que la formulación B1-KO presenta características distintas en términos de tiempo característico en comparación con la referencia. Estas diferencias, en particular la ampliación de los tiempos característicos, constituyen una ventaja para la formulación de espuma de PUIR rígida en bloque producida en moldes.

Por otra parte, en comparación con la referencia, la formulación de origen biológico B2-PC presenta un catalizador diferente al de la referencia. Se observa que el tiempo de crema de esta formulación, así como el tiempo de hilo son más aproximados a los tiempos de la formulación de referencia, mientras que el tiempo de tacto libre de B2-PC es 28 s más rápido en comparación con el de la referencia. Por tanto, a partir de estos resultados parece que la formulación B2-PC tiene características distintas en términos de tiempo característico en comparación con B1-K0. Esta formulación, al tener tiempos característicos menores y similares a los de la referencia, constituye una ventaja para los procesos de producción en línea de paneles de aislamiento de espuma rígida de PUIR.

Más allá de los tiempos característicos, la diferencia más importante entre estas formulaciones es macroscópica.

De hecho, se compararon las características de las espumas de las formulaciones precedentes. Parece que la espuma B2-PC presenta una superficie limpia, con una piel exterior lisa, similar a la de referencia, mientras que B1-K0 presenta una superficie irregular (Figura 3b y c) (presencia de fisuras y burbujas).

La hipótesis principal que justifica estas diferencias superficiales entre la espuma B1-K0, por una parte, y las espumas B2-PC de referencia, por otra parte, se basa en las diferencias en el tiempo de hilo. De hecho, el tiempo de hilo de 134 s de B1-K0 es mayor que el de B2-PC, que es 82 s.

Dado que las formulaciones B1-K0 y B2-PC contienen el mismo polímero, el mayor tiempo de hilo se traduce en un mayor tiempo para alcanzar el mismo grado de polimerización y, por tanto, inestabilidad o fragilidad del material a falta de esta etapa de polimerización. Esta fragilidad hace que las paredes de las celdas colapsen bajo la presión del gas en expansión generando fisuras y burbujas visibles sobre la superficie de la espuma. Esto tiene lugar antes del endurecimiento de la espuma y al finalizar la polimerización, es decir, antes de que finalice el proceso de formación de espuma.

Se evaluó la evolución de la temperatura interna de las espumas durante el proceso de formación de espuma (Figura 2). Parece claramente que la temperatura de la espuma B1-PC aumenta más rápidamente que la de la espuma B1-K0. Esto refleja mayor reactividad del medio de reacción, debido seguramente a la elección de los catalizadores. Además, la muestra B1-K0 presenta una temperatura de formación de espuma menor en todos los puntos que las otras dos espumas presentadas. La curva de temperatura de formación de espuma de B1-PC presenta un perfil similar al de la referencia hasta la inflexión característica de esta última que corresponde a la trimerización de los isocianatos.

Finalmente, se observa que la cinética general de la espuma de PUIR de B2-PC es muy aproximada a la de la espuma de referencia y la temperatura de la espuma es 140 °C, que es similar a la temperatura de formación de espuma de la referencia de origen petroquímico.

La mejor reactividad de formación de espuma y, por tanto, la mejor cinética de formación de espuma, se obtuvo aumentando la temperatura de formación de espuma (en particular, cambiando el catalizador), aumentando la cantidad de BASAB en la mezcla y añadiendo un copoliol.

Por tanto, estos resultados demuestran que puede obtenerse una formulación de espuma de PUIR que comprende polioli poliésteres de origen biológico y que presenta características comparables a las de una formulación basada en polioli poliésteres de origen petroquímico. Tal formulación es particularmente ventajosa para la producción rápida y continua en línea de bloques o paneles de espuma. Por otra parte, estos resultados también revelan que pueden obtenerse otro tipo de formulaciones de PUIR que comprenden polioli poliésteres de origen biológico y que presentan características de formación de espuma más lentas que la referencia basada en polioli poliésteres de origen petroquímico. Tales formulaciones representan una ventaja para la producción de espuma en bloque moldeado. El polioli poliéster de origen biológico (BASAB) es particularmente ventajoso porque ofrece la oportunidad de adaptar las características de formación de espuma o cinética de la espuma en función de aplicaciones o procesos de fabricación deseados.

### c. Tasa de celdas cerradas y morfología de las espumas

Las morfologías de las espumas obtenidas se compararon por MEB. La Figura 4 muestra las imágenes de MEB de muestras de espuma de PUIR de referencia cortadas en las direcciones transversal y longitudinal de la subida de la espuma tras la formación de la espuma. Se observa claramente una estructura habitual de panel en la dirección transversal. El estiramiento de la celda en la dirección longitudinal es característico de un proceso de formación de espuma parcialmente libre realizado en un recipiente cilíndrico abierto (M. C. Hawkins, J. Cell. Plast., 2005, 41, 267-285). Las observaciones de MEB permitieron la medición de los coeficientes anisotrópicos R de las espumas de PUIR: 100/0, 35/65, 0/100, B1-K0 B2-PC estudiadas (Tabla 4).

Los coeficientes anisotrópicos (R) reflejan la forma de las celdas de una espuma. El coeficiente R es la proporción de los dos diámetros máximos medibles en una celda. Por tanto, una celda perfectamente redonda tendrá un coeficiente R igual a 1 (todos los diámetros son idénticos en un círculo). Por el contrario, una celda estirada y de forma ovalada tendrá un coeficiente R superior a 1. En el presente estudio, los coeficientes R se determinan en dos planos diferentes.

Esto permite evaluar la forma de las celdas en una sección transversal en el sentido de expansión de las espumas de PUIR y también en el sentido longitudinal a la expansión de las espumas de PUIR.

Se observa que para los coeficientes R de las formulaciones 100/0, B1-KO y B2-PC son aproximadamente 1,8 en la dirección longitudinal. Esto refleja una forma ovalada de las celdas de la espuma. En la dirección transversal de la subida de la espuma, el coeficiente R calculado está más cerca de 1,2. Esto refleja una forma de celda más aproximada a la forma esférica. Las formulaciones 35/65 y 0/100 muestran valores R menos comparables. La amplia distribución de los tamaños de celdas de estas espumas, que da lugar a grandes desviaciones estándar de sus diámetros globales de Féret en las direcciones longitudinal y transversal, genera celdas de forma muy anisotrópica.

Si la espuma de referencia se compara con las espumas 34/65 y 0/100, estas últimas presentan celdas de aproximadamente 2 a 4 veces mayores que la referencia basada en polioli de origen petroquímico al 100 % en todas las direcciones estudiadas. El tamaño de las celdas es un criterio importante para las propiedades finales de una espuma de PUIR. Por ejemplo, las celdas grandes generan peores propiedades de aislamiento térmico.

Si la espuma de referencia se compara con las espumas de PUIR de origen biológico, B1-KO y B2-PC, estas últimas presentan tamaños de celda casi similares a los de la referencia en todas las direcciones (Tabla 4). En comparación con las formulaciones 35/65 y 0/100, el tamaño de sus celdas es significativamente menor. Este mayor aumento con respecto a las formulaciones de origen biológico es una ventaja para su uso, por ejemplo, en el campo del aislamiento térmico de edificios.

Tabla 4: Diámetro de Féret y coeficiente de anisotropía (R) de todas las espumas de PUIR en las direcciones longitudinal y transversal en el sentido de expansión de las espumas

		100/0	35/65	0/100	B1-K0	B2-PC
Dirección longitudinal	Féret máx., $D_F^{máx.}$ ( $\mu\text{m}$ )	408 ± 117	643 ± 189	860 ± 170	524 ± 215	521 ± 123
	Féret mín., $D_F^{mín.}$ ( $\mu\text{m}$ )	223 ± 4	518 ± 147	550 ± 130	295 ± 112	298 ± 67
	$R = D_F^{máx.}/D_F^{mín.}$	1,83	1,25	1,56	1,78	1,75
Dirección transversal	Féret máx., $D_F^{máx.}$ ( $\mu\text{m}$ )	275 ± 72	940 ± 260	1240 ± 380	386 ± 123	448 ± 122
	Féret mín., $D_F^{mín.}$ ( $\mu\text{m}$ )	242 ± 72	420 ± 90	990 ± 300	324 ± 116	347 ± 122
	$R = D_F^{máx.}/D_F^{mín.}$	1,14	2,24	1,25	1,19	1,29

El estudio de los perfiles cinéticos de formación de espuma precedente mostró que las temperaturas alcanzadas por el medio de reacción durante el proceso de formación de espuma son menores para las espumas B1-K0 y B2-PC. Estas bajas temperaturas son responsables de un retraso antes de la trimerización de los isocianatos, y explica tasas de reacción menores (mayor tiempo de hilo). El aumento del tiempo de hilo induce un aumento del proceso de coalescencia de las burbujas de gas antes de la polimerización completa de la red de poliuretano y poliisocianurato de la espuma, lo que explica la observación de mayores tamaños de celda para las espumas de origen biológico.

d. Propiedades de las espumas: densidad, tasa de celdas cerradas y composición química (FT-IR)

Tabla 5: Propiedades de las espumas de PUIR. n.d.: no determinado

	100/0	35/65	0/100	B1-K0	B2-PC
Densidad aparente ( $\text{kg/m}^3$ )	31,1	39,8	n.d.	33,8 ± 2	32,8 ± 0,8
Tasa de celdas cerradas (%)	95	<50	<50	86	85

La densidad aparente de las espumas presentadas en la Tabla 5 es similar para todas las formulaciones de PUIR, y está comprendida entre 31 y 40  $\text{kg/m}^3$ . La espuma 35/65 presenta la mayor densidad aparente (39,8  $\text{kg/m}^3$ ) y también es la espuma que presenta la menor temperatura de formación de espuma. La baja temperatura de formación de espuma limitó la expansión del agente de hinchamiento, conduciendo a una espuma ligeramente más densa que las otras. Las espumas B1-K0 y B2-PC, con la formulación optimizada, no presentan esta característica, ya que su densidad es más aproximada a la de la referencia.

Para confirmar la naturaleza química de las espumas obtenidas se realizó un análisis de espectrometría infrarroja (FT-IR). Los espectros de FT-IR de las espumas formuladas se presentan en la Figura 5. Todas las espumas presentan picos característicos como las vibraciones de estiramiento de los grupos N-H, a 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$  y las vibraciones de

estiramiento del enlace C=O presente en los grupos uretano a  $1705\text{ cm}^{-1}$ . Las señales situadas a  $2955\text{ cm}^{-1}$  y  $2276\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen, respectivamente, al estiramiento del enlace C-H de la cadena principal de poliuretano y a los grupos NCO residuales que no han reaccionado. La señal a  $1596\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento Ar-H en grupos fenilo que provienen del poliisocianato polimérico. La señal de flexión de los grupos N-H está situada a  $1509\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento C-O a  $1220\text{ cm}^{-1}$ . A continuación, una señal fuerte a  $1408\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de anillos de isocianurato habituales de la formulación de espuma de PUIR.

Por tanto, se concluye que las espumas obtenidas, y en particular las espumas basadas en polioli poliéster de origen biológico, presentan una composición química similar a la de la espuma basada en un 100 % de polioli poliéster de origen petroquímico. Esto prueba que las diferencias concernientes a los tiempos característicos o temperaturas de formación de espuma observadas anteriormente no impedían la buena formación de una red de PUIR en todas las formulaciones.

#### e. Resistencia térmica de las espumas

La estabilidad térmica de las muestras de espumas de PUIR se estudió mediante análisis termogravimétrico de las curvas ATG y DTGA de todas las espumas de PUIR (no mostradas). Todas las espumas de PUIR presentan pérdida de peso tradicional en dos etapas. Las espumas de PUIR, B1-K0 y B2-PC, presentan una estabilidad térmica superior con respecto a la referencia. La Tabla 6 muestra las temperaturas máximas de la curva derivada de la pérdida de peso:  $T_{\text{deg. máx.1}}$  y  $T_{\text{deg. máx.2}}$ . Para las tres espumas,  $T_{\text{deg. máx.1}}$  se sitúa a aproximadamente  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La referencia,  $T_{\text{deg. máx.2}}$  se observa a una temperatura de  $523\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que las espumas B1-K0 y B1-PC presentan  $T_{\text{deg. máx.2}}$  más elevadas,  $538$  y  $534\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

Además, presentan un hombro de la curva DTGA a más de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La primera  $T_{\text{deg. máx.1}}$  corresponde a la descomposición del enlace uretano. El mecanismo de descomposición del enlace uretano se describe generalmente como una disociación simultánea del isocianato y el alcohol, la formación de una amina primaria y secundaria y la formación de olefinas. La segunda  $T_{\text{deg. máx.2}}$  es más pronunciada que la primera  $T_{\text{deg. máx.1}}$  y está asociada a la doble degradación del isocianurato y la escisión de los enlaces carbono-carbono (J. E. Sheridan y C. A. Haines, *J. Cell. Plast.*, 1971, 7, 135-139). La primera pérdida de peso es menor porque existe un enlace isocianurato. Los isocianuratos son térmicamente más estables que el uretano debido a la ausencia de hidrógeno lábil y, por tanto, la segunda pérdida de peso está causada principalmente por la escisión carbono-carbono (H. E. Reymore *et al.*, *J. Cell. Plast.*, 1975, 11, 328-344). En el caso específico de B1-K0 y B2-PC,  $T_{\text{deg. máx.2}}$  es superior y se atribuye a su mayor concentración de BASAB con respecto a la referencia. El mayor valor de OH del BASAB con respecto al PS 2412 aumenta la formación de enlaces uretano y la reticulación de la red de PUIR (A. A. Septevani, *et al.*, *Ind. Crops Prod.*, 2015, 66, 16-26; I. Javni, Z. S. *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 77, 1723-1734) haciéndola más resistente a la degradación térmica.

La Tabla 6 también presenta dos temperaturas que corresponden al 50 % ( $T_{\text{deg. 50 \%}}$ ) y al 100 % ( $T_{\text{deg. 100 \%}}$ ) de pérdida de peso de las espumas de PUIR, respectivamente  $T_{\text{deg. 50 \%}}$  y  $T_{\text{deg. 100 \%}}$ . Estas últimas son similares entre las espumas de referencia y B1-K0. La muestra B2-PC presenta una  $T_{\text{deg. 50 \%}}$  y una  $T_{\text{deg. 100 \%}}$  superiores a las de la espuma de referencia, lo que está de acuerdo con las observaciones precedentes. Por consiguiente, la formulación B2-PC permite obtener una espuma más resistente a la temperatura que la espuma de referencia basada en polioli poliéster de origen petroquímico.

Tabla 6: Temperatura de degradación al 95 % y al 50 % de pérdida de peso de muestras de espumas de PUIR

Muestra	ATG		DTG	
	$T_{\text{deg. 50 \%}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{deg. 100 \%}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{\text{deg. máx.1}}$	$T_{\text{deg. máx.2}}$
0 % (Referencia)	448	645	301	523
B1-K0-PC	458	632	300	538
B2-PC	499	690	295	534

Se prepararon con éxito espumas de PUIR de celdas cerradas basadas en la sustitución total de un polioli poliéster de origen petroquímico por el polioli poliéster de origen biológico. La optimización de la formulación permitió obtener una cinética de formación de espuma similar a la de la referencia de origen petroquímico. El estudio se realizó usando dos catalizadores diferentes. Las espumas de PUIR tienen un alto contenido de celdas cerradas, lo que es muy interesante para responder a las características de aislamiento térmico. Finalmente, el punto más llamativo se refiere a las espumas de PUIR de origen biológico que presentan una estabilidad a la degradación térmica superior a la de la referencia de origen petroquímico.

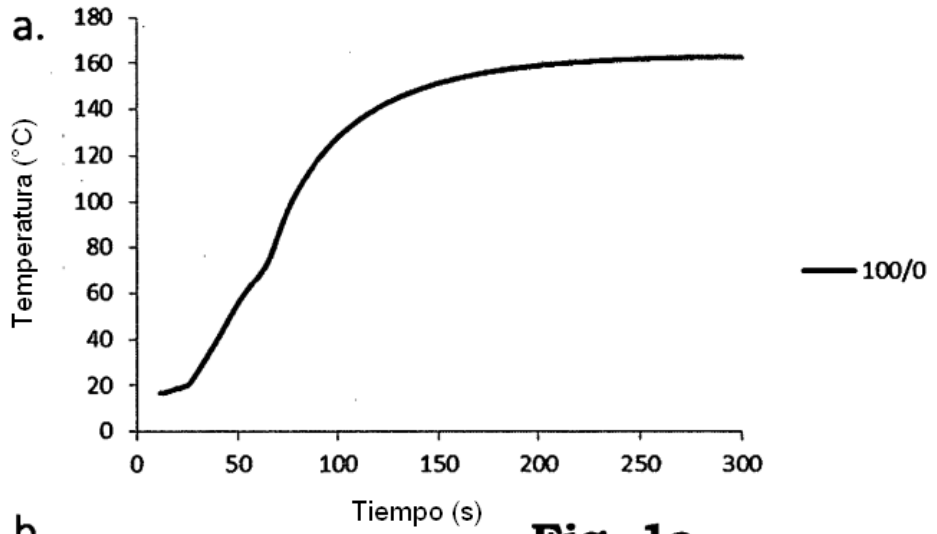
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Espuma rígida o una composición que permite la obtención de una espuma rígida que comprende un poliol poliéster o un polímero que comprende un poliol poliéster, siendo dicho poliol poliéster de fórmula general  $Rx-Ry-Z-Ry'-Rx'$  en la que
- Z es un alditol C3 a C8,
  - Ry y Ry' son diésteres de fórmula  $-OOC-C_n-COO-$  con n comprendido entre 2 y 34, y
  - Rx y Rx' son monoalcoholes C2 a C12, idénticos o diferentes.
- 10 2. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que Z es un alditol C4 a C7, generalmente C5-C6.
- 15 3. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que n está comprendido entre 3 y 22, generalmente entre 4 y 10.
- 20 4. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que Rx y Rx' son monoalcoholes C3 a C8, generalmente C4.
- 25 5. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el alditol Z se elige entre glicerol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volmitol.
- 30 6. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que Ry y Ry' son los diésteres que corresponden a dos diácidos Y e Y' elegidos independientemente entre ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, ácido nonanodioico, ácido decanodioico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico y su mezcla.
- 35 7. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que Rx y Rx' son los monoalcoholes que corresponden a dos dioles X y X' elegidos independientemente entre 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol y su mezcla.
- 40 8. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende al menos un catalizador de reacción, al menos un agente de hinchamiento, un estabilizante, al menos un poliisocianato que tiene una funcionalidad al menos igual a 2 y, opcionalmente, al menos un copoliol.
- 45 9. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que comprende al menos un copoliol C2 a C8.
- 50 10. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, caracterizada por que presenta una proporción poliol poliéster/copoliol(es) de 70/30 a 99/1 en número de partes, preferentemente de 75/25 a 95/5 en número de partes.
- 55 11. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada por que el al menos un copoliol se elige entre etilenglicol, glicerol, 1,4-butanodiol, butano-1,3-diol, 1,3-propanodiol, propano-1,2-diol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propilenglicol, 3-oxapentano-1,5-diol, 2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]etanol, benceno-1,2,4-triol, benceno-1,2,3-triol, benceno-1,3,5-triol, sorbitol, eritritol, xilitol, arabitol, ribitol, dulcitol, manitol y volmitol.
- 60 12. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que comprende
- al menos 1 a 100 partes de un poliol poliéster de acuerdo con la invención,
  - 0 a 70 partes de al menos un copoliol, preferentemente de 1 a 50 partes de al menos un copoliol,
  - 150 a 500 partes de un poliisocianato,
  - 0,5 a 5 partes de un catalizador, generalmente un catalizador aminado,
  - 0,5 a 15 partes de un agente de hinchamiento, generalmente de 0,5 a 12 partes, preferentemente de un agente de hinchamiento químico,
  - 0 a 5 partes de un estabilizante tal como un copolímero de poliéster-polisiloxano y
  - 0 a 20 partes de un agente ignífugo.
- 65 13. Espuma rígida o composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que comprende de 0,5 a 12 partes de un agente de hinchamiento químico

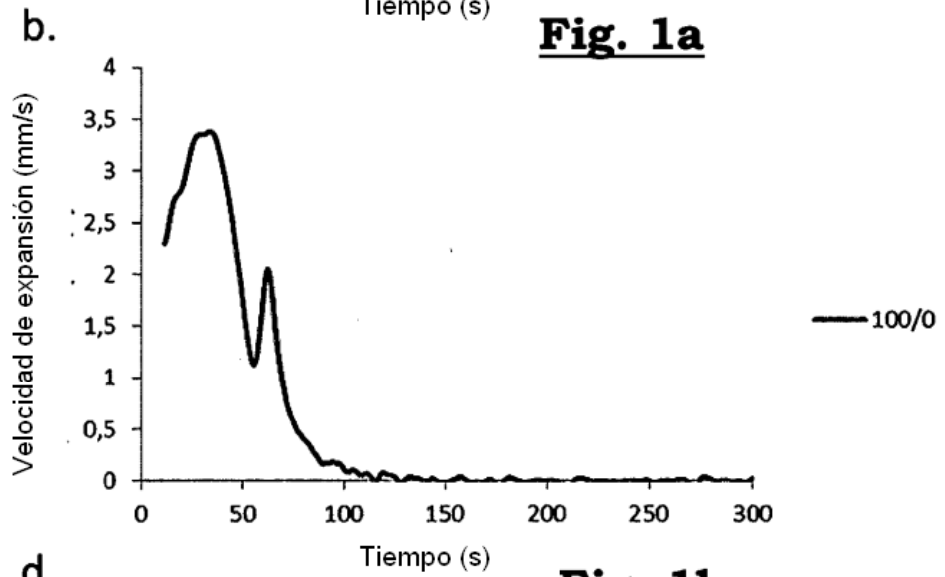
tal como agua y de 0 a 60 partes de un agente de hinchamiento físico.

14. Panel o un bloque de espuma rígida que comprende una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

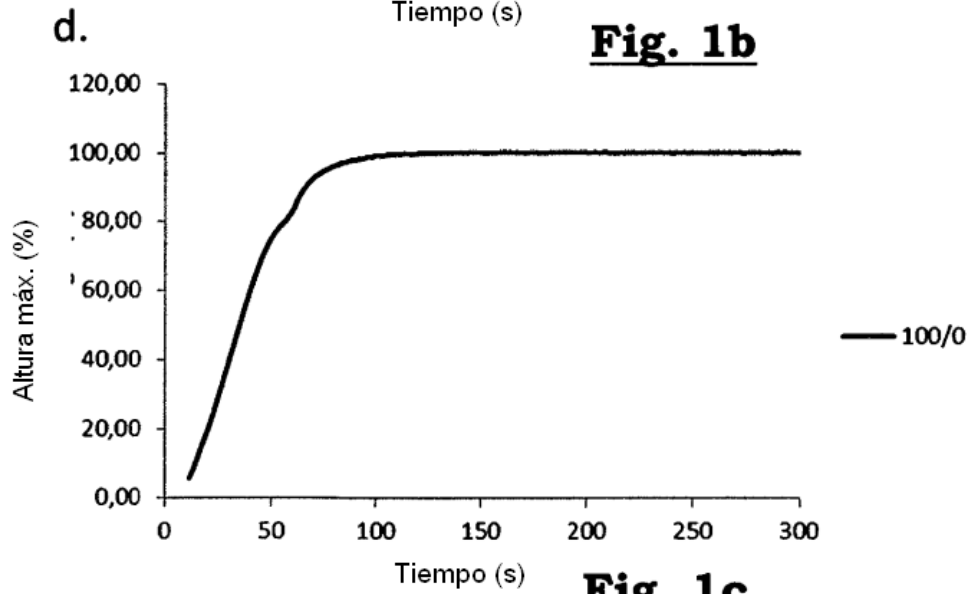
5 15. Método de aislamiento térmico, acústico o criogénico o un método de relleno, impermeabilización, sellado o mejora de la flotación de un edificio/embarcación o de un objeto mediante la deposición o introducción de bloques o paneles de espuma rígida de acuerdo con la reivindicación 14 o mediante la proyección de una espuma rígida o una  
10 composición que permite la obtención de una espuma rígida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.



**Fig. 1a**

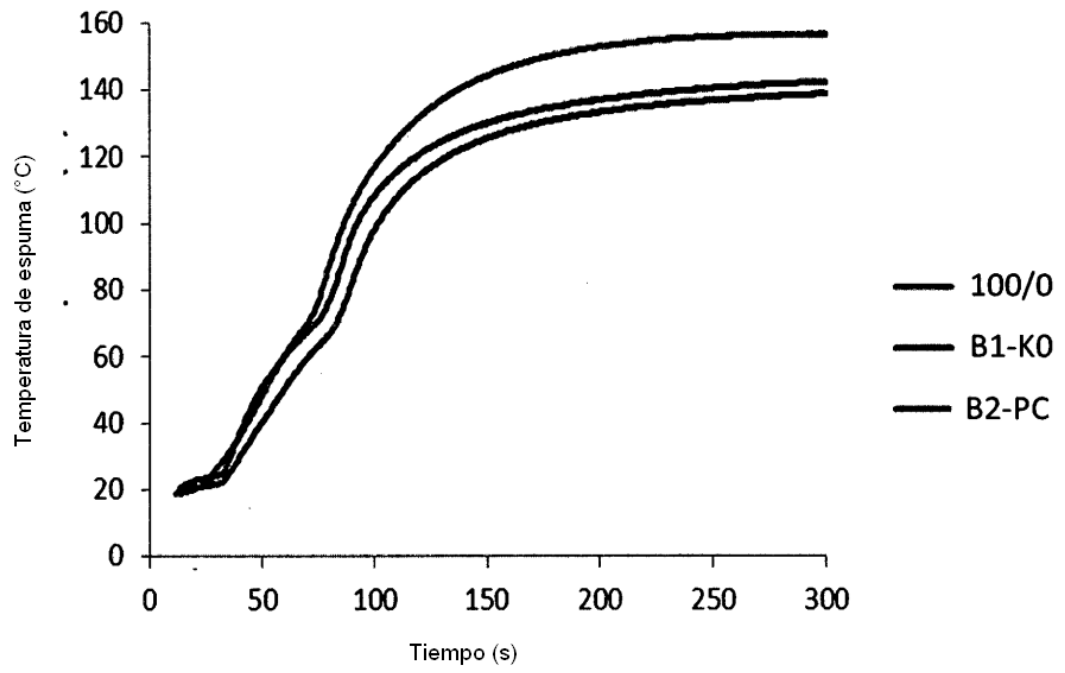


**Fig. 1b**

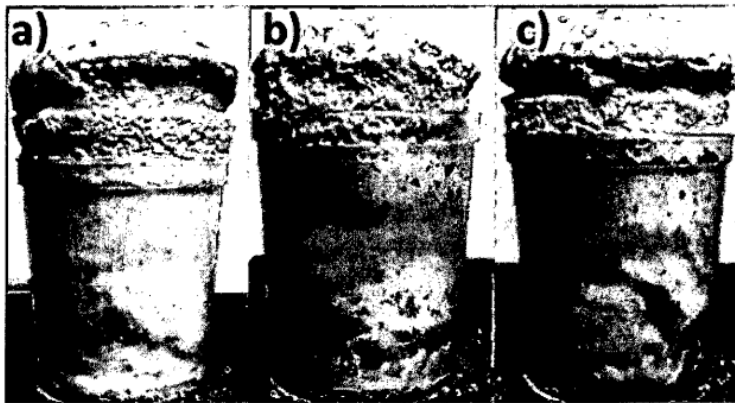


**Fig. 1c**

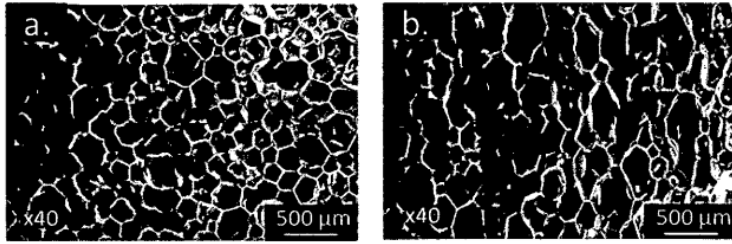
**Fig. 1**



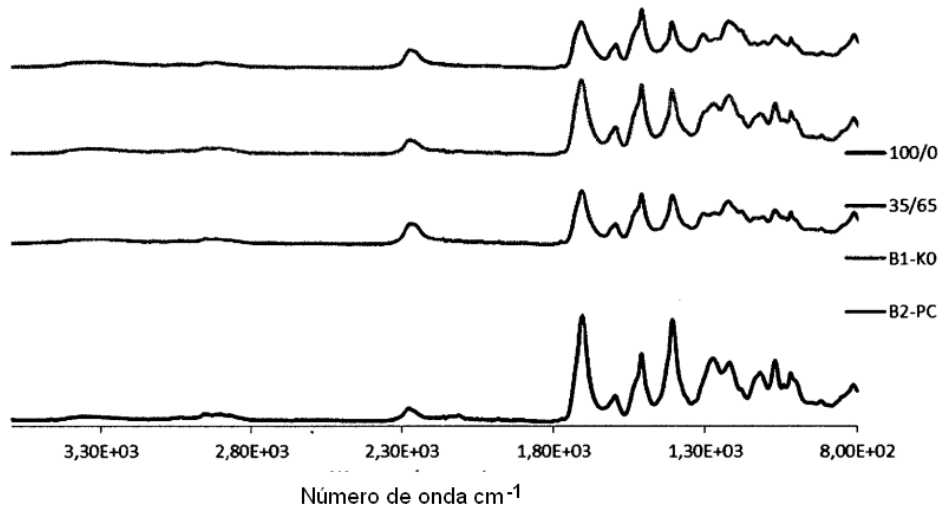
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**