

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 744**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2016 PCT/EP2016/075749**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17072152**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2016 E 16785519 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3368584**

54 Título: **Poliésteres y su uso para la fabricación de espumas duras de poliuretano**

30 Prioridad:

28.10.2015 EP 15191987

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

27.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOCH, SEBASTIAN;
GATTI, MICHELE;
ELBING, MARK;
KÖNIG, CHRISTIAN y
KLASSEN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 821 744 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

Poliésteres y su uso para la fabricación de espumas duras de poliuretano

La invención se refiere a un componente de polioliol, un procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano usando el componente de polioliol, así como las espumas duras de poliuretano en sí mismas.

5 Las espumas duras de poliuretano pueden ser fabricadas de manera conocida, mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o varios compuestos con por lo menos dos átomos reactivos de hidrógeno, preferiblemente polieter- y/o poliesterolcoholes (polioles), en presencia de agentes propelentes, catalizadores y dado el caso agentes auxiliares y/o aditivos.

10 Usualmente, para la fabricación de espumas duras de PU a base de isocianato se usan polioles con elevadas funcionalidades y bajo peso molecular, para garantizar un entrecruzamiento óptimo de la espuma. Los poliesterolcoholes usados preferiblemente tienen la mayoría de las veces una funcionalidad de 4 a 8 y un número de hidroxilo en el intervalo entre 300 a 600, en particular entre 400 y 500 mg de KOH/g. Se sabe que los polioles con muy elevada funcionalidad y números de hidroxilo en el intervalo entre 300 y 600 exhiben una muy elevada viscosidad. Además, se sabe que tales polioles son comparativamente polares y con ello exhiben un mal poder de disolución para los propelentes comunes, en particular hidrocarburos como pentanos, en particular ciclopentano. Para corregir este defecto, frecuentemente al componente de polioliol se añaden poliesterolcoholes con funcionalidades de 2 a 4 y números de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g.

15 Además, se sabe que por el uso de componentes de polioliol a base de polioles polares de alta funcionalidad, no siempre es satisfactoria la fluidez (expresada por el factor de fluidez $FF = \text{Densidad aparente mínima} / \text{Densidad de formación de espuma libre}$, de la mezcla de reacción de isocianato y polioliol). A partir del documento EP-A 1 138 709 se sabe sin embargo que pueden fabricarse mezclas de reacción de isocianato y polioliol con una buena fluidez, cuando los componente de polioliol contienen por lo menos un poliesterolcohol con un número de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g, el cual fue fabricado por acumulación de óxidos de alquileo sobre sustancias iniciadoras que tienen H funcionales, con 2 a 4 átomos de hidrógeno activo, en particular glicoles, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o vic-toluilendiamina (vic-TDA).

20 A partir del documento WO 2013/127647 A1 se conocen polieteresterpolioles, que fueron obtenidos mediante la reacción simultánea de sustancias iniciadoras, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que tienen funcionalidad OH y óxidos de alquileo. Estos polieteresterpolioles con elevada funcionalidad poseen una muy buena compatibilidad con los propelentes y baja viscosidad. Por ello, tales polieteresterpolioles pueden ser utilizados en grandes cantidades en formulaciones como es usual para los correspondientes polioles en este intervalo de número de hidroxilo y de funcionalidad. En el documento WO 2013/127647 A1 se describen también componentes de polioliol o formulaciones que contienen mezclas de tales polieteresterpolioles con polieterpolioles, preferiblemente aquellos que se basan en toluilendiamina propoxilada, que prosperan sin un poliesterolcohol con funcionalidades de 2 a 4 y números de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g de acuerdo con EP-A 1 138 709 y a pesar de ello poseen aún un suficiente poder de disolución para propelentes a base de hidrocarburos como pentanos, en particular ciclopentano, y como mezcla de reacción con el poliisocianato exhiben una fluidez suficiente.

25 Sin embargo, las espumas duras de PU obtenibles de acuerdo con el estado de la técnica descrita anteriormente no pueden satisfacer todos los requerimientos. De modo particular los componentes de polioliol o formulaciones descritos en el documento WO 2013/127647 A1, que prosperan sin un poliesterolcohol adicional con una funcionalidad de 2 a 4 y números de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g de acuerdo con el documento EP-A 1 138 709, no poseen las propiedades mecánicas, en particular resistencia a la presión que se requieren para aplicaciones de aislamiento y frío. Además también todavía es área de mejora el desmoldeo de la espuma.

30 En el documento EP 2 039 711 A1 se divulgan componentes de polioliol estables al almacenamiento, que contienen por lo menos 25 % en peso de un polieteresterpolioliol a base de un aceite natural y n-pentano. El contenido de ácidos grasos del polieteresterpolioliol es preferiblemente de 20 a 60 % en peso. El componente de polioliol puede contener también otros polieter-, poliester-, policarbonatopolioles etc. no especificados en más detalle. De manera explícita se describe un componente de polioliol, que contiene 41,2 % en peso de un polieteresterpolioliol (funcionalidad 3,5), 16,47 % en peso de un polioliol iniciado con TDA y 24,72 % en peso de un polioliol iniciado con sacarosa (número de OH 340). La resistencia a la presión y frecuentemente también el desmoldeo de espumas duras de PU obtenidas a partir de ellos, son aún áreas de mejoramiento.

35 Por ello, existe el objetivo de preparar un componente de polioliol para la fabricación de espumas duras de poliuretano, que prospera sin un poliesterolcohol con una funcionalidad de 2 a 4 y números de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g de acuerdo con EP 1 138 709 utilizado usualmente, que posee una elevada solubilidad para propelentes físicos comunes, en particular hidrocarburos como pentanos y ciclopentano, y exhibe como mezcla de reacción con un di- o poliisocianato buenas propiedades de procesamiento. La mezcla de reacción de componentes de polioliol/di- o

poliisocianato debería poseer una buena fluidez, hacer posible un rápido desmoldeo de la espuma y la espuma dura de poliuretano obtenida debería exhibir propiedades mecánicas mejoradas, en particular una mejorada resistencia a la presión.

5 De manera sorprendente, este objetivo puede ser logrado mediante el componente de polioliol de acuerdo con la invención.

Un objetivo de la invención es un componente b) de polioliol que contiene (o consiste en):

10 25 a 35 % en peso de uno o varios polieteresterpolioles B) con una funcionalidad (en promedio) de 3,8 a 4,8, preferiblemente 4,0 a 4,7, un número de OH de 380 a 440, preferiblemente 390 a 430, de modo particular preferiblemente 410 a 430 mg de KOH/g, y un contenido de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, preferiblemente contenido de metilésteres de ácidos grasos, de modo particular preferiblemente contenido de biodiésel y/o metiléster de ácido oleico, de 8 a 17 % en peso, preferiblemente 10 a 16 % en peso, de modo particular preferiblemente 11 a 15 % en peso, referido al peso total de los polieteresterpolioles B);

25 a 35 % en peso de uno o varios polieterpolioles C) con una funcionalidad (en promedio) de 3,7 a 4; preferiblemente 3,9 a 4; y un número de OH de 300 a 420, preferiblemente 350 a 410 mg de KOH/g;

15 25 a 35 % en peso de uno o varios polieterpolioles D) con una funcionalidad (en promedio) de 4,5 a 6,5; preferiblemente 4,8 a 6,2; de modo particular preferiblemente 5 a 6,1; y un número de OH de 400 a 520, preferiblemente 400 a 480, de modo particular preferiblemente 400 a 460 mg de KOH/g;

1,0 a 5 % en peso de uno o varios catalizadores E),

0,1 a 5 % en peso de otros agentes auxiliares y/o aditivos F),

20 0,5 a 5 % en peso de agua G),

en el que la suma de los componentes B), C), D), E), F) y G) totaliza 100 % en peso.

Polieteresterpolioles B)

Los polieteresterpolioles B) adecuados contienen el (consisten en el) producto de reacción de

i) 20 a 35 % en peso de por lo menos una molécula iniciadora que tiene grupos hidroxilo;

25 ii) 8 a 17 % en peso, preferiblemente 10 a 16 % en peso, de modo particular preferiblemente 11 a 15 % en peso de uno o varios ácidos grasos, monoésteres de ácidos grasos o mezclas de ellos,

iii) 50 a 65 % en peso, de uno o varios óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de C.

30 Las moléculas iniciadoras del componente i) son elegidas en general de modo que la funcionalidad (en promedio) del componente i) es de 3,8 a 4,8, preferiblemente 4,0 a 4,7, de modo particular preferiblemente 4,2 a 4,6. Dado el caso se usa una mezcla de moléculas iniciadoras adecuadas.

35 Las moléculas iniciadoras que tienen grupos hidroxilo preferidas del componente i) son elegidas de entre el grupo consistente en: azúcares y alcoholes de azúcar (glucosa, manitol, sacarosa, pentaeritritol, sorbitol), fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído, trimetilolpropano, glicerina, glicoles como etilenglicol, propilenglicol y sus productos de condensación como polietilenglicoles y polipropilenglicoles por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, y agua.

40 De modo particular, como componente i) se prefieren azúcar y alcoholes de azúcar como sacarosa y sorbitol, glicerina, así como mezclas de los azúcares y alcoholes de azúcar mencionados anteriormente, con glicerina, agua y/o glicoles como por ejemplo dietilenglicol y/o dipropilenglicol. De modo muy particular se prefieren mezclas de sacarosa y por lo menos un - preferiblemente un - compuesto elegido de entre: glicerina, dietilenglicol y dipropilenglicol. De modo muy particular se prefiere una mezcla de sacarosa y glicerina.

La fracción de molécula i) iniciadora en los polieteresterpolioles B) usados de acuerdo con la invención es en general de 20 a 35 % en peso, preferiblemente 22 a 32 % en peso, de modo particular preferiblemente 24 a 30 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 24 a 29 % en peso, referida al peso de los polieteresterpolioles B).

45 En general, el ácido graso o el monoéster de ácido graso ii) es elegido de entre el grupo consistente en ácidos polihidroxisgrasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos modificados con hidroxilo a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos

α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico. Son monoésteres preferidos de ácidos grasos los metilésteres de ácidos grasos. Los ácidos grasos preferidos son ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linolénico y en particular ácido oleico, sus monoésteres, preferiblemente sus metilésteres, así como mezclas de ellos. Los ácidos grasos son usados preferiblemente como ácidos grasos puros.

5 De modo muy particular preferiblemente se usan metilésteres de ácidos grasos como por ejemplo biodiésel o metiléster de ácido oleico.

Se entiende por biodiésel los metilésteres de ácidos grasos a base de la norma EN 14214 del año 2010. Los constituyentes principales del biodiésel obtenidos en general de aceite de colza, aceite de soja o aceite de palma son los metilésteres de ácidos grasos C₁₆ a C₁₈ saturados y metilésteres de ácidos grasos C₁₈ con una o varias insaturaciones, como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico.

10

La fracción de ácidos grasos y monoésteres de ácidos grasos de los polieteresterpolioles B) usados de acuerdo con la invención es en general de 8 a 17 % en peso, preferiblemente 10 a 16 % en peso, de modo particular preferiblemente 11 a 15 % en peso, referido al peso de los polieteresterpolioles B).

Los óxidos de alquileo iii) adecuados con 2 a 4 átomos de C son por ejemplo óxido de etileno, tetrahidrofurano, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y/u óxido de estireno. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de modo alternante sucesivamente o como mezclas.

15

Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, de modo particular se prefieren mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno con > 50 % en peso óxido de propileno, de modo muy particular se prefiere óxido de propileno puro.

En una forma preferida de realización, como catalizador de alcoxilación se usa una amina, preferiblemente dimetiletanolamina o imidazol, de modo particular se prefiere imidazol.

20

La fracción de óxidos de alquileo usados en los polieteresterpolioles B) de acuerdo con la invención es en general de 50 a 65 % en peso, preferiblemente 52 a 62 % en peso, de modo particular preferiblemente 55 a 61 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 57 a 60 % en peso, referido al peso de los polieteresterpolioles B).

Los polieteresterpolioles B) usados de acuerdo con la invención exhiben un Número de Hidroxilo (número de OH) de 380 a 440 mg de KOH/g, preferiblemente 390 a 430 mg de KOH/g, de modo particular preferiblemente 410 a 430 mg de KOH/g.

25

En general, los polieteresterpolioles de acuerdo con la invención exhiben una funcionalidad (en promedio) de 3,8 a 4,8, preferiblemente de 4,0 a 4,7.

En general, la fracción de los polieteresterpolioles B) es de 25 a 35 % en peso, preferiblemente 27 a 32 % en peso, referida a la suma de los componentes B) a G).

30

Polieterpolioles C)

Los polieterpolioles C) usados de acuerdo con la invención pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos conocidos, a partir de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, metilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores, y con adición de por lo menos una molécula iniciadora que tiene amina, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio, fluoruroeterato de boro entre otros o tierras de blanqueo, como catalizadores.

35

Las moléculas iniciadoras son elegidas en general de modo que su funcionalidad (en promedio) es de 3,7 a 4, preferiblemente 3,8 a 4, de modo particular preferiblemente 4. Dado el caso se usa una mezcla de moléculas iniciadoras adecuadas.

40

Como moléculas iniciadoras para los polieterpolioles C) entran en consideración por ejemplo: diaminas alifáticas y aromáticas, como etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano.

45

Como moléculas iniciadoras entran en consideración además: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoníaco.

De modo particular se prefieren las diaminas primarias mencionadas anteriormente, en particular TDA adyacentes

50

(vic-TDA) como por ejemplo 2,3- y/o 3,4-toluidiamina.

Son óxidos de alquileo adecuados con 2 a 4 átomos de C por ejemplo óxido de etileno, tetrahidrofurano, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y/u óxido de estireno. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de modo alternante sucesivamente o como mezcla.

- 5 Son óxidos de alquileo preferidos óxido de propileno y/u óxido de etileno, de modo particular se prefieren mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno con > 50 % en peso óxido de propileno, de modo muy particular se prefiere óxido de propileno puro.

Los polieterpolioles C), preferiblemente polioxipropilenpolioles y/o polioxietilenpolioles, poseen una funcionalidad de preferiblemente 3,7 a 4 y en particular 3,9 a 4.

- 10 En una realización de la invención preferida de modo particular, como polieterpoliol C) se usa una toluidiamina propoxilada, en particular vic-toluidiamina.

En general, la fracción de los polieterpolioles C) es de 25 a 35 % en peso, preferiblemente 27 a 32 % en peso, referida a la suma de los componentes B) a G).

Polieterpolioles D)

- 15 La preparación de los polieterpolioles D) usados de acuerdo con la invención ocurre así mismo de acuerdo con procedimientos conocidos, como los descritos anteriormente para los polieterpolioles C), no obstante la polimerización aniónica o catiónica ocurre mediante adición de por lo menos una molécula iniciadora que tiene grupos hidroxilo, que contiene de 2 a 8, preferiblemente 4 a 8, de modo particular preferiblemente 6 a 8, átomos reactivos de hidrógeno.

- 20 Dado el caso se usa una mezcla de moléculas iniciadoras adecuadas que tienen grupos hidroxilo.

Las moléculas iniciadoras que tienen grupos hidroxilo para los polieterpolioles D) son elegidas preferiblemente de entre el grupo que consiste en: azúcares y alcoholes de azúcar (glucosa, manitol, sacarosa, pentaeritritol, sorbitol), fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído, trimetilolpropano, glicerina, glicoles como etilenglicol, propilenglicol y sus productos de condensación como polietilenglicoles y polipropilenglicoles por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, y agua.

- 25

Las moléculas iniciadoras preferidas de modo particular para los polieterpolioles D) son azúcares y alcoholes de azúcar como sacarosa y sorbitol, glicerina, así como mezclas de los azúcares y/o alcoholes de azúcar mencionados anteriormente con glicerina, agua y/o glicoles, como por ejemplo dietilenglicol y/o dipropilenglicol. De modo muy particular se prefieren mezclas de sacarosa y por lo menos un - preferiblemente un - compuesto elegido de entre: glicerina, dietilenglicol y dipropilenglicol. De modo muy particular se prefiere una mezcla de glicerina y sacarosa.

- 30

Son óxidos de alquileo adecuados con 2 a 4 átomos de C por ejemplo óxido de etileno, tetrahidrofurano, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y/u óxido de estireno. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de modo alternante sucesivamente o como mezclas.

- 35 Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y/u óxido de etileno, de modo particular se prefieren mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno con > 50 % en peso óxido de propileno, de modo muy particular se prefiere óxido de propileno puro.

Los polieterpolioles D), preferiblemente polioxipropilenpolioles y/o polioxietilenpolioles, poseen una funcionalidad de preferiblemente 4,8 a 6,2, y en particular 5 a 6,1.

- 40 En una realización preferida de modo particular de la invención, como polieterpoliol D) se usa una mezcla de sacarosa propoxilada/glicerina.

En general, la fracción de los polieterpolioles D) es de 25 a 35 % en peso, preferiblemente 27 a 32 % en peso, referida a la suma de los componentes B) a G).

Catalizador E)

- 45 Como catalizadores E) se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los polieteresterpolioles B) y de los polieterpolioles C) y D) presentes en el componente b) de polioliol, con los di- y/o poliisocianatos A) orgánicos, dado el caso modificados, de acuerdo con el siguiente procedimiento de acuerdo con la invención.

De modo conveniente, como catalizadores E) se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas

terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, bis(2-dimetilaminoetil) éter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N,N-tetrametilbutanodiamina, N,N,N,N-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octan(Dabco), 1,8-diaza-bicyclo(5.4.0)-7-undeceno, y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Sin embargo, son adecuadas también sales metálicas, como cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferiblemente sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dibutil estaño dilaurato.

Como catalizadores entran en consideración además: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxido de tetraalquil amonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio y isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos, en particular de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales.

Preferiblemente se usa una mezcla de varios de los catalizadores E) mencionados anteriormente. De modo particular preferiblemente se usa una mezcla E) de catalizador, consistente en: dimetilciclohexilamina E1), pentametildietilentriamina E2), tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina E3) y dimetilbencilamina E4).

Preferiblemente, en la mezcla anteriormente mencionada de catalizadores, de los catalizadores E1) a E4), la fracción de catalizador E1) es de 20 a 60 % en peso, la fracción del catalizador E2) es de 10 a 50 % en peso, la fracción del catalizador E3) es de 10 a 40 % en peso y la fracción del catalizador E4) es de 20 a 50 % en peso, en la que la suma de los catalizadores E1) a E4) es 100 % en peso.

Se usa 1,0 a 5,0 % en peso de uno o varios catalizadores E), referido al peso de los componentes B) a G).

Si en la producción de espuma se usa un gran exceso de poliisocianato, como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO en exceso entran en consideración además entre otros: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones amonio o de metales alcalinos solas o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR retardantes de la llama, que son usadas preferiblemente en la espuma dura técnica, por ejemplo en la construcción como placas aislantes o elementos de sándwich.

De la literatura especializada pueden tomarse otras informaciones respecto a los catalizadores mencionados, por ejemplo del Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyurethane, editorial Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª ediciones 1966, 1983 y 1993.

Agentes auxiliares y/o aditivos F)

Como otros agentes auxiliares y/o aditivos F) del componente b) de polioliol se mencionan por ejemplo sustancias con actividad de superficie como emulsificantes, estabilizantes de espuma y reguladores de celda, preferiblemente estabilizantes de espuma.

Como sustancias con actividad de superficie entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para soportar la homogenización de las sustancias de partida y dado el caso son adecuados también para regular la estructura de celda de los plásticos. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácidos dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de ricino sulfonado y aceite de cacahuete, y reguladores de celda, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano.

Preferiblemente el componente b) de polioliol contiene como otros agentes auxiliares o aditivos F), estabilizantes de espuma, en particular estabilizantes de espuma que tienen silicona como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos.

Los estabilizantes de espuma mencionados anteriormente son usados preferiblemente en cantidades de 0,5 a 4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 3 % en peso, referidas al peso de los componentes B) a G).

De la literatura se toman informaciones más detalladas sobre los agentes auxiliares y aditivos adecuados mencionados anteriormente y otros, por ejemplo de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers"

volumen XVI, Polyurethanes, partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o 1964, o del Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, volumen VII, editorial Hanser, Múnich, Viena, 1ª y 2ª ediciones, 1966 y 1983.

Agentes propelentes

5 El componente b) de polioliol de acuerdo con la invención contiene preferiblemente 1 a 3 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 3,0 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 2,0 a 3,0 % en peso, de agua G), referido a la totalidad del componente b) de polioliol. El agua G) actúa como agente propelente químico en la mezcla de reacción con los di- o poliisocianatos A).

10 Como agente propelente para la fabricación de las espumas duras de acuerdo con la invención de poliuretano se usa agua G), en combinación con un agente H) propelente físico. El agente H) propelente físico puede ser añadido al componente b) de polioliol listo de acuerdo con la invención, preferiblemente directamente antes de la formación de la espuma del componente de polioliol. La adición puede ocurrir dosificada sobre un mezclador estático.

La cantidad usada de agente H) propelente físico, o la mezcla H) propelente es de 10 a 20 partes en peso, preferiblemente 10 a 17 partes en peso, referida a 100 partes en peso del componente b) de polioliol.

15 Los agentes H) propelentes físicos adecuados son líquidos de bajo punto de ebullición, que son inertes frente a los di- o poliisocianatos A) orgánicos, dado el caso modificados, y exhiben puntos de ebullición inferiores a 100 °C, preferiblemente inferiores a 50 °C a presión atmosférica, de modo que se evaporan bajo la influencia de las reacciones exotérmicas de poliadición. Son ejemplos de tales líquidos de bajo punto de ebullición usados preferiblemente los alcanos, como heptano, hexano, n- e iso-pentano, preferiblemente mezclas técnicas de n- y iso-pentanos, n- e iso-butano y propano, cicloalcanos, como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres, como furano, dimetiléter y dietiléter, cetonas, como acetona y metiletilcetona, alquilésteres de ácidos carboxílicos, como metilformiato, dimetiloxalato y etilacetato. También pueden usarse mezclas mutuas de estos líquidos de bajo punto de ebullición y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos.

Preferiblemente como agentes H) propelentes no se usan hidrocarburos halogenados.

25 Los isómeros de pentano y/o ciclopentano, en particular ciclopentano, encuentran aplicación preferida como agente H) propelente físico.

La combinación de agua G) como agente propelente químico con ciclopentano como agente H) propelente físico es preferida de modo particular.

El componente b) de polioliol físico de acuerdo con la invención contiene (o consiste en):

- 25 a 35 % en peso de los polieteresterpolioliols B),
- 30 25 a 35 % en peso de los polieterpolioliols C),
- 25 a 35 % en peso de los polieterpolioliols D),
- 1,0 a 5 % en peso de catalizadores E),
- 0,1 a 5 % en peso de agentes auxiliares y/o aditivos F), así como
- 0,5 a 5 % en peso de agua G),
- 35 en los que la suma de los componentes B) a G) es 100 % en peso.

Preferiblemente el componente b) de polioliol de acuerdo con la invención contiene (o consiste en):

- 25 a 35 % en peso de los polieteresterpolioliols B),
- 25 a 35 % en peso de los polieterpolioliols C),
- 25 a 35 % en peso de los polieterpolioliols D),
- 40 1,0 a 5 % en peso de catalizadores E),
- 0,5 a 4 % en peso de agentes auxiliares y/o aditivos F), así como
- 1,0 a 3 % en peso de agua G),
- en los que la suma de los componentes B) a G) 100 % es en peso.

De modo particular preferiblemente el componente b) de polioliol de acuerdo con la invención contiene (o consiste en):

27 a 32 % en peso de los polieteresterpolioles B),

27 a 32 % en peso de los polieterpolioles C),

27 a 32 % en peso de los polieterpolioles D),

5 1 a 3 % en peso de catalizadores E),

1 a 3 % en peso agentes auxiliares y/o aditivos F), así como

1,5 a 3 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,0 % en peso, de agua G),

en los que la suma de los componentes B) a G) es 100 % en peso.

10 De acuerdo con una forma preferida de realización, como polieterpolioliol C) se usa una tolulendiamina C₂-C₄-alcoxilada, preferiblemente propoxilada, y como polieterpolioliol D) se usa una mezcla de sacarosa/glicerina C₂-C₄-alcoxilada, preferiblemente propoxilada. De acuerdo con otra forma preferida de realización, como polieteresterpolioliol B) se usa el producto de reacción de una mezcla de sacarosa/glicerina con biodiésel o metiléster de ácido oleico y uno o varios óxidos de alquilenos con 2 a 4 átomos de C, preferiblemente óxido de propileno.

De acuerdo con la invención, las diferentes formas de realización pueden ser combinadas mutuamente.

15 Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano, mediante reacción de

I) di- o poliisocianatos A) orgánicos o modificados de modo orgánico, o mezclas de ellos, con

II) el componente b) de polioliol de acuerdo con la invención, al cual se añadió previamente un agente H) propelente.

Di- o poliisocianatos A)

20 Como di- o poliisocianatos A) orgánicos entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente los aromáticos polivalentes de por sí conocidos. Los di- o poliisocianatos orgánicos pueden ser, dado el caso, modificados.

25 En detalle, se menciona a modo de ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilenos, como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4,2-metilpentametilendiisocianato-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4, y preferiblemente hexametilendiisocianato-1,6; diisocianatos cicloalifáticos como ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferiblemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y tolulendiisocianatos. Los di- o poliisocianatos orgánicos pueden ser usados individualmente o en forma de sus mezclas.

35 Los poliisocianatos preferidos son tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y en particular mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI polimérico o PMDI).

Frecuentemente se usan también isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que son obtenidos mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo se mencionan poliisocianatos que tienen grupos éster, -urea, -biuret, -alofanato, -carbodiimida, -isocianurato, -uretdiona, -carbamato, y/o -uretano.

40 Para la fabricación de las espumas duras de acuerdo con la invención de poliuretano se usa de modo muy particular preferiblemente MDI polimérico, por ejemplo Lupranat® M20 de BASF SE.

45 Para la fabricación de las espumas duras de acuerdo con la invención de poliuretano se hacen reaccionar los di- y/o poliisocianatos A) orgánicos dado el caso modificados, y el componente b) de acuerdo con la invención de polioliol con el agente H) propelente físico dado el caso añadido, en cantidades tales que el índice de isocianato es 70 a 300, preferiblemente 90 a 200, de modo particular preferiblemente 100 a 150.

Las espumas duras de poliuretano son fabricadas ventajosamente de acuerdo con el procedimiento de un disparo,

por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o baja presión en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo moldes metálicos. También es común la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre líneas de conducción adecuadas, para la generación de paneles.

- 5 Los componentes de partida son mezclados a una temperatura de 15 a 90°C, preferiblemente de 20 a 60°C y en particular de 20 a 35°C e incorporados en el molde abierto o dado el caso bajo presión elevada en el molde cerrado. La mezcla ocurre usualmente en una cabeza de mezcla de alta presión. Convenientemente, la temperatura del molde es de 20 a 110°C, preferiblemente 30 a 70°C y en particular 40 a 60°C.

Otro objetivo de la invención son espumas duras de PU obtenidas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 10 Las espumas duras de poliuretano fabricadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben en general una densidad de formación de espuma libre de 10 a 100 g/l, preferiblemente de 15 a 50 g/l y en particular de 20 a 40 g/l.

Otro objetivo de la invención es el uso de las espumas duras de poliuretano fabricadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, para aplicaciones de aislamiento y frío.

- 15 Mediante los siguientes ejemplos se ilustra la invención en más detalle.

Ejemplos

Procedimientos de medición:

Medición del número de hidroxilo:

Los números de hidroxilo fueron determinados de acuerdo con DIN 53240 (1971-12).

- 20 Determinación de la viscosidad:

La viscosidad de los polioles fue determinada, cuando no se indique de otro modo, a 25°C de acuerdo con DIN EN ISO 3219 (1994) con un viscosímetro de rotación Rheotec RC 20 usando la aguja CC 25 Din (diámetro de agua: 12,5 mm; diámetro interior del cilindro de medición: 13,56 mm) a una tasa de cizallamiento de 50 1/s.

Determinación de la solubilidad en pentano:

- 25 Para la evaluación de la solubilidad en pentano se mezcla el componente b) de polioliol con las cantidades indicadas en los ejemplos de agentes H) propelente físico (agitador Vollrath, 1500 rpm, tiempo de agitación 2 min.), se coloca en un frasco con tapa rosca y se cierra. Después del escape completo de las burbujas de gas se prueba la claridad de la muestra primero a temperatura ambiente. Si la muestra está clara, a continuación se enfría en el baño de agua en pasos de 1 °C y 30 min. Después de alcanzar la temperatura ajustada se prueba la claridad.

- 30 Determinación del comportamiento de desmoldeo:

La determinación del comportamiento de desmoldeo ocurrió mediante medición del crecimiento posterior de cuerpos de espuma, que fueron fabricados con una forma de caja de las dimensiones 700 x 400 x 90 mm a una temperatura de herramienta de 45±2°C, en función del tiempo de desmoldeo y el sobrellenado (OP = sobreempaque, corresponde a la relación de la densidad bruta total / densidad aparente mínima). El crecimiento posterior fue determinado mediante medición de altura del cubo de espuma después de 24 h.

35

Densidad aparente mínima para un componente/ densidad de formación de espuma libre:

Para la determinación de la densidad aparente mínima se introduce tanta mezcla de reacción de poliuretano dentro de un molde de las dimensiones 2000 x 200 x 50 mm a una temperatura de herramienta de 45±2°C, de modo que el molde está justamente lleno. La densidad de formación de espuma libre es determinada mediante la formación de espuma de la mezcla de reacción de poliuretano en un saco plástico a temperatura ambiente. La densidad es determinada en cubo, que ha sido tomado del centro del saco plástico que formó espuma.

40

Determinación de la fluidez:

La fluidez es indicada como factor de flujo = (densidad aparente mínima/densidad de formación de espuma libre).

Conductividad del calor:

- 45 La conductividad del calor fue determinada con un equipo Taurus TCA300 DTX a una temperatura media de 10 °C. Para la fabricación de los cuerpos de prueba se introdujo la mezcla de reacción de poliuretano en un molde de las

5 dimensiones 200 x 200 x 50 mm (15 % de sobrellenado) y después de 5 min se desmoldeó. Después de almacenamiento por 24 horas en clima normal se cortaron varios cubos de espuma (posición 10, 900 y 1700 mm referidos al inicio de la lanza de inyección) de las dimensiones 200 x 200 x 50 mm desde el centro. A continuación se eliminaron los dados superior e inferior, de modo que se obtuvieron los cuerpos de prueba de las dimensiones 200 x 200 x 30 mm.

Resistencia a la presión:

La resistencia a la presión fue determinada de acuerdo con DIN ISO 844 EN DE (2014-11).

Ejemplos:

Sustancias de partida:

10 Biodiésel de acuerdo con la norma EN 14214 (2010)

Preparación del polieterpoliol C

15 Se calentó a 80 °C reactor a presión de 600 litros con agitador, calentamiento por chaqueta y enfriamiento, dispositivos para la dosificación de sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileo así como dispositivos para la generación de condiciones inertes con nitrógeno y un sistema de vacío, y varias veces se ajustaron condiciones inertes. Se colocaron en el reactor 120,2 kg de toluenodiamina adyacente y se accionó el agitador. A continuación se ajustaron nuevamente condiciones inertes en el reactor y se elevó la temperatura a 130°C y se dosificaron 160,06 kg de óxido de propileno. Después de una reacción de 2 h se disminuyó la temperatura hasta 100°C y se añadieron 4,29 kg de dimetiletanolamina. Se hizo reaccionar el producto intermedio con 233,97 kg de adicionales de óxido de propileno. La reacción posterior transcurrió por 2 horas 100°C. Se obtuvieron 508,6 kg de producto con los siguientes parámetros:

Número de OH	399 mg de KOH/g
Viscosidad (a (25°C)	17016 mPas

Preparación del polieterpoliol D3

25 En un reactor como el descrito anteriormente para el polieterpoliol C) se colocaron 21,20 kg de glicerina, 136,49 kg de sacarosa y 1,03 kg de una solución acuosa de imidazol (50 por ciento en peso de agua). Se puso en operación el agitador y se aplicaron varias veces condiciones inertes al reactor, y se calentó a 120°C. A continuación se dosificaron al reactor 361,1 kg de óxido de propileno. La reacción adicional de 2 horas transcurrió a 120°C. Con la corriente de nitrógeno se retiró por arrastre el óxido de propileno a un presente. El producto (498,3 kg) exhibía los siguientes parámetros:

Número de OH	432 mg de KOH/g
Viscosidad (a 25°C)	26871 mPas.

Preparación del polieteresterpoliol B1

30 En un reactor como el descrito anteriormente para el polieterpoliol C), se colocaron a 25 °C 53,60 kg de glicerina, 0,47 kg de una solución acuosa de imidazol (50% por ciento en peso), 90,53 kg de sacarosa así como 70,24 kg de biodiésel. A continuación, por tres veces se ajustaron condiciones inertes con nitrógeno. Se calentó el recipiente a 130 °C y se dosificaron 305,41 kg de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 3 h se aplicó vacío por 60 minutos bajo vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió 25 °C. Se obtuvieron 502,4 kg de producto.

Número de OH	415 mg de KOH/g
Viscosidad (a 25°C)	3215 mPas

Número de ácido: 0,01 mg de KOH/g

35 En analogía con las instrucciones de síntesis precedentes, reaccionaron los siguientes componentes con polioles (toda la información en % en peso):

Poliol B1: polieteresterol a base de sacarosa 17,4%; glicerina 10,3%; óxido de propileno (PO) 58,7% y biodiésel 13,5%, número de OH 415 mg de KOH/g;

ES 2 821 744 T3

Poliol B2 (no de acuerdo con la invención): polieteresterol a base de sacarosa 12,04%; glicerina 12,7%; óxido de propileno (PO) 41,2% y metiléster de ácido oleico 25,6%, número de OH 489 mg de KOH/g;

Poliol C: polieterol a base de vic-TDA y PO número de OH 399 mg de KOH/g;

5 Poliol X1 (no de acuerdo con la invención): polieterol a base de vic-TDA, óxido de etileno (EO) y PO, número de OH 160 mg de KOH/g.

Poliol X2 (no de acuerdo con la invención): polieterol a base de glicerina y PO, número de OH 160 mg de KOH/g.

Poliol X3 (no de acuerdo con la invención): polieterol a base de sacarosa, número de OH de 340 mg de KOH/g análogo a Multranol 9171 de Covestro (usado como poliol Z en EP 2 029 711 A1).

10 Poliol X4: polieterol a base de vic-TDA análogo a Multranol 8120 de Covestro (usado como poliol Y en EP 2 029 711 A1).

Poliol D1: polieterol a base de sacarosa, glicerina y PO, número de OH de 450 mg de KOH/g, funcionalidad: 5,0.

Poliol D2: polieterol a base de sacarosa, glicerina y PO, número de OH de 411 mg de KOH/g, funcionalidad: 6,0.

Poliol D3: polieterol a base de sacarosa, glicerina y PO, número de OH de 432 mg de KOH/g, funcionalidad: 6,0.

Estabilizante F): estabilizante que tiene silicona de espuma, Tegostab® B8474 y/o Tegostab® B8491 de Evonik

15 Mezcla de catalizador E) consistente en:

Catalizador E1): Dimetilciclohexilamina

Catalizador E2): Pentametildietilentriamina

Catalizador E3): Tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina

Catalizador E4): Dimetilbencilamina

20 La mezcla E) de catalizador mencionada anteriormente fue usada en los Ejemplos 1 a 3 y en los ejemplos 1, 2, 4 y 5 comparativos (véase la tabla 1). La mezcla de catalizador del Ejemplo 3 comparativo (de acuerdo con WO 2013/127647, Tab. 2, Ej. 3) contiene sólo los catalizadores E1), E2) y E3).

Isocianato: MDI polimérico con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M20)

25 A partir de las materias primas mencionadas anteriormente se preparó un componente de poliol (todas las informaciones en % en peso), al cual se añadió un agente propelente físico antes de la formación de espuma. Mediante un Puromaten® de alta presión PU 30/80 IQ (Elastogran GmbH) con una cantidad de descarga de 250 g/seg se mezcló el componente de poliol al que se añadió el agente propelente físico, con la cantidad necesaria con del isocianato indicado, de modo que se alcanzó un índice de isocianato (cuando no se indique de otro modo) de 117. La mezcla de reacción fue inyectada en moldes atemperados a 40°C de las dimensiones 2000 mm x 200 mm x 30
30 50 mm o 400 mm x 700 mm x 90 mm, y allí se dejó formar la espuma. El sobrellenado fue de 14,5 %, es decir se usó 14,5% más de mezcla de reacción, comparada con la que sería necesaria para el llenado completo con espuma.

35 La tabla 1 muestra los resultados de medición para la respectiva composición del componente de poliol (PK) b) (informaciones en % en peso) y las espumas obtenidas a partir de ellas. Se indica en cada caso en partes en peso la cantidad de agente propelente físico (ciclopentano) que son añadidos a 100 partes en peso del componente de poliol.

Tabla 1

	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 1 comp.	Ej. 2 comp.	Ej. 3 comp.	Ej. 4 comp.	Ej. 5 comp.
Poliol B1	31,5	31,5	31,5	28,6	0		31,5	46,0
Poliol B2	0	0	0	0	0	60	0	0
Poliol D1	31,0	0	0	29,0	56,0	0	0	0
Poliol C	30,0	30,0	30,0	30,0	23,0	30	30,0	0
Poliol X1	0	0	0	5,0	0	0	0	0

ES 2 821 744 T3

	Ej.1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 1 comp.	Ej. 2 comp.	Ej. 3 comp.	Ej. 4 comp.	Ej. 5 comp.
Poliol D2	0	31,0	0	0	0	0	0	0
Poliol D3	0	0	31,0	0	0	0	0	0
Poliol X2	0	0	0	0	13,5	0	0	0
Poliol X3	0	0	0	0	0	0	31,0	28
Poliol X4	0	0	0	0	0	0	0	18,5
Estabilizante	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,75	2,8	2,8
H ₂ O	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,55	2,6	2,6
Mezcla de catalizador	2,1	2,1	2,1	2,0	2,1	E1) 0,44 E2) 0,71 E3) 0,35	2,1	2,1
Suma	100	100	100	100	100		100	100
Ciclopentano 95 (CP 95)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13	13,5	13,5
Índice de NCO	117	117	117	117	117	118	117	117
Tiempo de curado [s]	41	42	40	42	41	37	40	41
Densidad de formación de espuma libre [g/L]	22,6	22,5	22,7	22,2	22,0	23,4	21,8	22,7
Estabilidad de PK con CP 95 a temperatura ambiente	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro
Estabilidad de PK con CP 95 a 6 °C	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro	Claro
Expansión posterior [%] 14,5% de sobrellenado								
3 min	4,0	3,6	2,8	4,2	4,0	3,11	3,6	4,3
4 min	2,3	2,0	1,5	2,5	2,6	1,78	2,1	2,8
Resistencia a la presión [N/mm ²] a densidad de 31 g/L	0,157	0,155	0,157	0,143	0,148	0,144	0,149	0,143
Ejemplo 2 comparativo corresponde al documento EP-A 1 138 709. ejemplo 3 comparativo corresponde al documento WO 2013/127647 A1. Ejemplos 4 y 5 comparativos corresponden al documento EP 2 039 711 A1.								

5 El Ejemplo 1 comparativo (Ej. 1 comp.) muestra una formulación no de acuerdo con la invención del componente de polioliol, que contiene polioles B1, C y D1 usados de acuerdo con la invención y adicionalmente un polieteralcohol X1 con una funcionalidad de 4 y un número de hidroxilo de 160 mg de KOH/g. Las espumas duras de PU obtenidas poseen, frente a las del Ejemplo 1 un desmoldeo más malo y también una resistencia a la presión más mala en -9%.

10 El Ejemplo 2 comparativo muestra una formulación usual para aparatos de refrigeración, que contiene un polieteralcohol X2 con una funcionalidad de 4 y un número de hidroxilo de 160 mg de KOH/g de acuerdo con el documento EP 1 138 709 A1. En comparación con las espumas duras de PU obtenidas, es claro que los productos de acuerdo con el ejemplo 1 exhiben una resistencia mejorada a la presión en 6% así como un desmoldeo mejorado en 4 min.

En el Ejemplo comparativo 3 se usó una formulación de un componente de polioliol de acuerdo con el Ejemplo 3 del documento WO 2013/127647 A1, que contiene un polieteresterol B2 no de acuerdo con la invención y un polieterol C. La resistencia a la presión de la espuma dura de PU obtenida es más mala en un 6-8% comparada con los productos de los Ejemplos 1 a 3.

15 En las formulaciones de los componentes de polioliol de los ejemplos 2 y 3 se usaron polieteroles D2 o D3 a base de sacarosa/glicerina, con funcionalidad superior. Las espumas duras de PU obtenidas se distinguen en particular por un mejor desmoldeo.

5 En el Ejemplo comparativo 4 se usó una formulación de un componente de polioliol que, aparte de los polioliol B) y C) usados de acuerdo con la invención, contiene un polioliol X3 usado no de acuerdo con la invención - de manera análoga al polioliol Z (Multranol 9171) del documento EP-A 2 039 711. La resistencia a la presión de la espuma dura de PU obtenida es más mala en 4 a 5%, comparada con los productos de los ejemplos 1 a 3. En comparación con los ejemplos 2 y 3, también el desmoldeo de la espuma dura de PU es más malo.

El Ejemplo comparativo 5 muestra una formulación de un componente de polioliol, que contiene un polioliol B1 usado de acuerdo con la invención y los polioliol X3 y X4 - de manera análoga a los polioliol Z (Multranol 9171) y (Multranol 8120) del documento EP-A 2 039 711 (véase Ejemplo 7). Las espumas duras de PU obtenidas poseen, respecto a la de los ejemplos 1 a 3, un desmoldeo más malo y también una resistencia a la presión más mala en 8 a 9%.

10

REIVINDICACIONES

1. Componente b) de poliol que contiene:
- 25 a 35 % en peso de uno o varios polieteresterpolioles B) con una funcionalidad de 3,8 a 4,8, un número de OH de 380 a 440 mg de KOH/g y un contenido de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos de 8 a 17 % en peso, referido al peso de los polieteresterpolioles B);
- 25 a 35 % en peso de uno o varios polieterpolioles C) con una funcionalidad de 3,7 a 4 y un número de OH de 300 a 420 mg de KOH/g;
- 25 a 35 % en peso de uno o varios polieterpolioles D) con una funcionalidad de 4,5 a 6,5 y un número de OH de 400 a 520 mg de KOH/g;
- 1,0 a 5 % en peso % en peso de uno o varios catalizadores E),
- 0,1 a 5 % en peso de otros agentes auxiliares y/o aditivos F),
- 0,5 a 5 % en peso de agua G),
- en los que la suma de los componentes B), C), D), E), F) y G) es 100 % en peso.
2. Componente de poliol de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**,
- el polieteresterpoliol B) exhibe un promedio de funcionalidad de 4,0 a 4,7, un número de OH de 390 a 430 y un contenido de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, preferiblemente contenido de metilésteres de ácidos grasos, de 10 a 16 % en peso;
- el polieterpoliol C) exhibe un promedio de funcionalidad de 3,9 a 4,1 y un número de OH de 350 a 410 mg de KOH/g;
- y el polieterpoliol D) exhibe un promedio de funcionalidad de 4,8 a 6,2 y un número de OH de 400 a 480 mg de KOH/g.
3. Componente de poliol de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque**,
- el polieteresterpoliol B) exhibe un promedio de funcionalidad de 4,0 a 4,7, un número de OH de 410 a 430 y un contenido de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, preferiblemente contenido de metilésteres de ácidos grasos, de 11 a 15 % en peso.
4. Componente de poliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polieterpoliol C) es una tolulendiamina alcoxilada y el polieterpoliol D) es una mezcla de sacarosa alcoxilada/glicerina.
5. Componente de poliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como polieteresterpoliol B) se usa el producto de reacción de una mezcla iniciadora de sacarosa/glicerina con biodiésel o metiléster de ácido oleico y uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C.
6. Componente de poliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 que contiene:
- 27 a 32 % en peso de los polieteresterpolioles B),
- 27 a 32 % en peso de los polieterpolioles C),
- 27 a 32 % en peso de los polieterpolioles D),
- 1 a 3 % en peso de catalizadores E),
- 1 a 3 % en peso de agentes auxiliares y/o aditivos F), así como
- 1,5 a 3 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,0 % en peso, de agua G),
- en los que la suma de los componentes B) a G) es 100 % en peso.
7. Procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano, mediante reacción de
- I) di- o poliisocianatos A) orgánicos o modificados de modo orgánico o mezclas de ellos, con
- II) un componente b) de poliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, al cual se añadió previamente un agente H) propelente.
8. Espuma dura de poliuretano obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7.

9. Uso del componente de polioli de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de espumas duras de poliuretano.

10. Uso de la espuma dura de poliuretano fabricada mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, para aplicaciones de aislamiento y refrigeración.