

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 811**

51 Int. Cl.:
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 63/48 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09783986 .4**
96 Fecha de presentación: **13.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2340269**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.2011**

54 Título: **Poliesterpolioles a base de ácido tereftálico**

30 Prioridad:
15.10.2008 EP 08166708

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
GEHRINGER, LIONEL;
KAMPF, GUNNAR y
TISCHER, GERLINDE

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 391 811 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

Poliesterpolioles a base de ácido tereftálico

La invención se refiere a poliesterpolioles a base de ácido tereftálico y su empleo para la producción de espumas rígidas de poliuretano.

- 5 La producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de di- o poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados con compuestos de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, en particular con polieterpolioles de la polimerización de óxido de alquileo o poliesterpolioles de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes para el alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento, propelentes y otros aditivos y sustancias auxiliares, es conocida y es descrita en numerosas patentes y publicaciones de literatura.

A modo de ejemplo, se menciona el Kunststoffhandbuch, volumen VII, Poliuretanos, editorial Carl-Hanser, Munich, 1ª edición 1966, editada por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, así como 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993, publicada por Dr. G. Oertel. Mediante la adecuada elección de los componentes constituyentes y sus relaciones de cantidades pueden producirse espumas de poliuretano con muy buenas propiedades mecánicas.

- 15 En el empleo de poliesterpolioles es común usar policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodioles y/o alcanotrioles o bien eterdioles. También es posible procesar residuos de poliéster y aquí en particular residuos de polietilentereftalato (PET) o bien de polibutilentereftalato (PBT). Para ello son conocidos y descritos una gran serie de métodos. La base de cualquier método de la transformación del poliéster en un diéster del ácido tereftálico, por ejemplo en dimetiltereftalato. En DE-A 1003714 o bien US-A 5,051,528 se describen tales transesterificaciones mediante el empleo de metanol y catalizadores de transesterificación.

US 2007/0225392 describe la producción de poliesterpolioles de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tereftalato, pentaeritritol y aceite de maíz. El poliesterpoliol Kg contiene 300 mmol de pentaeritritol.

WO 99/42508 manifiesta la producción de poliesterpolioles de anhídrido ftálico, DEG, pentaeritritol y aceite de soja. El poliesterpoliol Kg contiene 160 mmol de pentaeritritol.

- 25 Además se sabe que respecto al comportamiento frente al fuego, los ésteres a base de ácido tereftálico son superiores a los ésteres a base de ácido ftálico. Sin embargo es una desventaja la elevada tendencia a la separación de cristalización y con ello baja estabilidad al almacenamiento de los ésteres a base de ácido tereftálico.

- 30 Para aumentar la estabilidad al almacenamiento de los poliesterpolioles base de ácido tereftálico, los cuales tienden a separarse rápidamente por cristalización, se añaden comúnmente ácidos dicarboxílicos alifáticos. Sin embargo, estos actúan de modo negativo sobre el comportamiento frente al fuego (estabilidad a la llama) de las espumas de poliuretano fabricadas con estos.

- 35 Es objetivo de la invención poner a disposición poliesterpolioles a base de ácido tereftálico o derivados de ácido tereftálico, los cuales exhiben una estabilidad mejorada al almacenamiento. Además es objetivo de la invención poner a disposición poliesterpolioles con estabilidad mejorada al almacenamiento, los cuales rinden espumas de poliuretano con comportamiento mejorado al fuego.

El objetivo es solucionado mediante un poliesterpoliol que contiene el producto de esterificación de

- a) 10 a 70 % molar, preferiblemente 20 a 70 % molar y particularmente preferido 25 a 50 % molar de una mezcla de ácidos dicarboxílicos, que contiene
- 40 a1) de 50 a 100 % molar de un material a base de ácido tereftálico, elegido de entre ácido tereftálico, dimetiltereftalato, polialquilentereftalato y sus mezclas,
- a2) 0 a 50 % molar de ácido ftálico, anhídrido ftálico o ácido isoftálico,
- a3) 0 a 50 % molar de uno o varios ácidos dicarboxílicos,
- b) 2 a 30 % molar, preferiblemente 3 a 20 % molar, particularmente preferido 4 a 15 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y/o ácido benzoico,

c) 10 a 70 % molar, preferiblemente 20 a 60 % molar, particularmente preferido 25 a 55 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

d) 2 a 50 % molar, preferiblemente 2 a 40 % molar, particularmente preferido 2 a 35 % molar de un poliol con elevado número de grupos funcionales, elegido de entre el grupo consistente en glicerina, glicerina alcoxilada, trimetilolpropano, trimetilolpropano alcoxilado, pentaeritritol y pentaeritritol alcoxilado,

donde por cada kg de poliesterpoliol reaccionan por lo menos 800 mmol de polioles d) con una funcionalidad OH \geq 2,9.

Preferiblemente la mezcla de ácidos dicarboxílicos a) contiene más de 50 % molar del material basado en ácido tereftálico a1), preferiblemente más de 75 % molar y particularmente preferido 100 % molar del material basado en ácido tereftálico a1). Preferiblemente el diol alifático es elegido de entre el grupo consistente en etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y alcoxilatos de ellos, en particular etoxilatos de ellos. En particular, el diol alifático es dietilenglicol.

Preferiblemente los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos b) son un ácido graso o un derivado de ácido graso a base de materias primas renovables elegidas de entre el grupo consistente en aceite de ricino, polihidroxi-ácidos grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, esencia de pepitas de uva, esencia negra de comino, esencia de pepitas de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinoso falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

La esterificación o bien la transesterificación ocurre bajo condiciones normales de esterificación o bien de transesterificación. Para esto reaccionan los ácidos dicarboxílicos o bien ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y alcoholes polivalentes sin catalizadores o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de modo aconsejable en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros, en fundido a temperaturas de 150 a 260°C, preferiblemente 180 a 250 °C dado el caso bajo presión reducida, donde el alcohol de bajo peso molecular liberado por la transesterificación (por ejemplo metanol), es separado mediante destilación, preferiblemente bajo presión reducida. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación, la transesterificación puede ser ejecutada también en presencia de agentes diluyentes y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno.

La invención se refiere también a un método para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de

A) di- y/o poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con

B) poliesterpolioles especiales acordes con la invención, donde el componente B) puede exhibir hasta 50 % en peso de otros poliesterpolioles,

C) dado el caso polieteroles y/u otros compuestos con por lo menos dos grupos reactivos respecto a los isocianatos y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes entrelazantes,

D) agentes propelentes,

E) catalizadores así como dado el caso

F) otras sustancias auxiliares y/o aditivos,

G) inhibidores de llama.

Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano según el método acorde con la invención encuentran aplicación, aparte de los poliesterpolioles especiales descritos arriba, los componentes constituyentes de por sí conocidos, los cuales se detallan a continuación.

Como poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados A) entran en consideración los de por sí conocidos y preferiblemente isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente los aromáticos polivalentes.

5 En detalle, se mencionan por ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, como 1,12-dodecanodiiisocianato, 2-etiltetrametilen-1,4 diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5 diisocianato, tetrametilen-1,4diisocianato, y preferiblemente hexametilen-1,6diisocianato; 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 la correspondiente mezcla de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrolohexilmetanodiiisocianato así como la correspondiente mezcla de isómeros, y preferiblemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y la correspondiente mezcla de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodiiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y tolulendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden ser empleados en forma individual o en forma de sus mezclas.

15 Los di- y poliisocianatos preferidos son tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiiisocianato (MDI) y en particular mezclas de difenilmetanodiiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI polimérico o PMDI).

Frecuentemente se emplean también los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que son obtenidos mediante reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. Como ejemplo se mencionan di- y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Para la producción de espumas rígidas de poliuretano se emplea de modo particularmente preferido MDI polimérico.

25 Dado el caso, en el estado de la técnica es común incorporar grupos isocianurato en el poliisocianato. Para esto se emplean preferiblemente catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de metales alcalinos, solas o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas de poliisocianurato resistentes a la llama (espumas PIR), que son empleadas preferiblemente en espumas rígidas industriales, por ejemplo en la industria de la construcción como placas aislantes o elementos en sandwich.

30 Otros poliesterpolioles adecuados pueden ser producidos por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. En ello, los ácidos dicarboxílicos pueden ser empleados tanto individualmente como también en mezcla mutua. En lugar de ácidos dicarboxílicos libres pueden emplearse también los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Se emplean preferiblemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico en unas relaciones de cantidad de por ejemplo 20 a 35: 35 a 50: 20 a 32 partes en peso, y en particular de ácido adípico. Son ejemplos para alcoholes di o polivalentes, en particular dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o bien 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Se emplean preferiblemente etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de por lo menos dos de los mencionados dioles, en particular mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además pueden emplearse poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaprónico.

45 Para la producción de los poliesterpolioles puede realizarse una policondensación de los ácidos policarboxílicos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos, alcoholes polivalentes sin catalizadores o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros, en fundido a temperaturas de 150 a 260°C, preferiblemente 180 a 250°C dado el caso bajo presión reducida hasta el número ácido deseado, el cual de modo ventajoso es inferior a 10, preferiblemente inferior a 2. Según una forma preferida de operar, la mezcla de esterificación es sometida a una policondensación a las temperaturas mencionadas arriba hasta un número ácido de 80 a 20, preferiblemente 40 a 20, bajo presión normal y a continuación bajo una presión inferior a 500 mbar, preferiblemente 40 a 200 mbar. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma metálica, de óxidos metálicos o de sales metálicas. Sin embargo, para la separación por destilación del azeótropo del agua de condensación, la policondensación puede ser ejecutada también en fase líquida en presencia de agentes diluyentes y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno.

Para la producción de los poliesterpolioles, los ácidos policarboxílicos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos y alcoholes polivalentes son sometidos a policondensación ventajosamente en relación molar de 1:1 a 2,1, preferiblemente 1:1,05 a 1,9.

5 Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4, en particular 2 a 3, y un peso molecular de 300 a 3000, preferiblemente 400 a 1000 y en particular 450 a 800.

10 Pueden emplearse también polieterpolioles, que pueden ser producidos según métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y mediante adición de por lo menos una molécula iniciadora que contiene enlazados 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 átomos reactivos de hidrógeno, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis como catalizadores, como pentacloruro de antimonio, borofluoruro-eterato entre otros o arcilla blanqueadora, de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo.

15 Son óxidos de alquileo adecuados por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden ser empleados individualmente, de forma alternativa uno después de otro, como mezclas. Son óxidos de alquileo preferidos del óxido de propileno y el óxido de etileno, se prefiere particularmente el óxido de etileno.

20 Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso N-mono-, N,N y N,N'-dialquilsustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como dado el caso etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o bien 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano sustituidas con uno y dos grupos alquilo.

25 Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etilanolamina, dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoniaco. Se emplean preferiblemente alcoholes di- o polivalentes, como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilendiamina, sorbitol y sacarosa.

30 Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropileno- y polioxipropileno-polioxi-etileno-polioles, poseen una funcionalidad de preferiblemente 2 a 6 y en particular 2 a 5 y pesos moleculares de 300 a 3000, preferiblemente 300 a 2000 y en particular 400 a 1000.

35 Como polieterpolioles son adecuados además polieterpolioles modificados con polímeros, preferiblemente polieterpolioles injertos, en particular aquellos a base de estireno y/o acrilonitrilo, que son producidos mediante polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la relación de peso 90: 10 a 10: 90, preferiblemente 70: 30 a 30: 70, de modo convenientemente análogo a los polieterpolioles previamente mencionados de la información de los escritos alemanes de patente 11 11 394, 12 22 669 (US 3,304,273, 3,383,351, 3,523,093), 11 52 536 (GB 10 40 452) y 11 52 537 (GB 987,618), así como dispersiones de polieterpoliol, que contienen como fase dispersa poliuretanos comúnmente en una cantidad de 1 a 50 % en peso, preferiblemente 2 a 25 % en peso, que contienen unidos por ejemplo poliureas, polihidracidas, grupos tert.-amino y/o melamina y los descritos por ejemplo en las EP-B 011 752 (US 4,304,708), US-A,4,374,209 y DE-A,32 31 497.

Así mismo, los polieterpolioles puede ser empleados como los poliesterpolioles individualmente o en forma de mezclas. Además, ellos pueden ser mezclados con los polieterpolioles injertos o poliesterpolioles así como las poliesteramidas, poliacetales, policarbonatos y/o polieterpoliaminas que contienen grupos hidroxilo.

45 Como poliacetales que contienen grupos hidroxilo entran por ejemplo en consideración compuestos que pueden ser producidos a partir de glicoles, como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-etoxidifenildimetilmetano, hexanodiol y formaldehído. También se producen poliacetales adecuados mediante polimerización de acetales cíclicos.

Como policarbonatos que exhiben grupos hidroxilo entran en consideración aquellos del tipo de por sí conocido, que fueron producidos por ejemplo mediante reacción de dioles, como propanodiol-1,3, butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con diarilcarbonatos, por ejemplo difenilcarbonato, o fosgeno.

50 Entre las poliesteramidas se cuentan por ejemplo las obtenidas a partir de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados y/o insaturados o bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes saturados y/o insaturados o mezclas de alcoholes y aminoalcoholes polivalentes y/o poliaminas, predominantemente condensados lineales.

Las polieterpoliaminas adecuadas pueden ser producidas a partir de los polieterpolioles arriba mencionados según métodos conocidos. Como ejemplo se mencionan la adición de cianoalquilo en polioxialquilenpolioles y subsiguiente hidrogenación del nitrilo formado (US 3 267 050) o la adición parcial o total de grupos amino a polioxialquilenpolioles con aminas o amoniaco en presencia de hidrógeno y catalizadores (DE 12 15 373).

- 5 Las espumas rígidas de poliuretano pueden ser producidas empleando agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento C). Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la rigidez, puede sin embargo probarse como ventajoso el empleo de agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrelazamiento como dado el caso también mezclas de ellos. Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferiblemente de 60 a 300. Como moléculas iniciadoras, entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo etilenglicol, propanodiol-1,3, decanodiol-1,10, *o*-, *m*-, *p*-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles previamente mencionados.

Como otros compuestos C) con por lo menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, por consiguiente con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, entran en consideración en particular aquellos grupos que exhiben dos o varios grupos reactivos elegidos de entre grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH₂ y grupos CH ácidos, como por ejemplo grupos β-diceto.

- 20 En tanto los agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrelazamiento o mezclas de ellos encuentran aplicación para la producción de las espumas rígidas de poliuretano, se usan convenientemente en una cantidad de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, referido al peso del componente B).

- A los agentes propelentes D), que son empleados para la producción de las espumas rígidas de poliuretano, pertenecen preferiblemente agua, ácido fórmico y mezclas de ellos. Éstos reaccionan con grupos isocianato con formación de dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico, de dióxido de carbono y monóxido de carbono. Además pueden emplearse agentes propelentes físicos como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Son adecuados los líquidos que son inertes en respecto a los poliisocianatos orgánicos, dado el caso modificados y que exhiben puntos de ebullición a presión atmosférica por debajo de 100 °C, preferiblemente por debajo de 50 °C, de modo que ellos se evaporan bajo la influencia de reacciones exotérmicas de poliadición. Son ejemplos de tales líquidos que pueden ser utilizados preferiblemente, los alcanos, como heptano, hexano, *n*- e iso-pentano, preferiblemente mezclas técnicas de *n*- e 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 e hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. También pueden emplearse mezclas mutuas de estos líquidos de bajo punto de ebullición y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Además son adecuados los ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo.

- 40 Encuentra aplicación preferiblemente agua, ácido fórmico, clorodifluoroetano, clorodifluoroetanos, diclorodifluoroetanos, mezclas de pentanos, ciclohexano y mezclas de por lo menos dos de estos agentes propelentes, por ejemplo mezclas de agua y ciclohexano, mezclas de clorodifluoroetano y 1-cloro-2,2-difluoroetano y dado el caso agua.

- Los agentes propelentes son disueltos total o parcialmente en los componentes de polioliol (es decir B+C+E+F+G) o son dosificados antes de la formación de espuma directamente en un mezclador estático, a los componentes de polioliol. Ordinariamente se disuelven agua o ácido fórmico parcial o totalmente en los componentes del polioliol y se dosifican "online" el agente propelente físico (por ejemplo pentano) y dado el caso del resto de los agentes propelentes químicos.

- La cantidad empleada del agente propelente o bien de la mezcla de agentes propelentes está en 1 a 45 % en peso, preferiblemente 1 a 30 % en peso, particularmente preferido 1,5 a 20 % en peso, referido en cada caso a la suma de los componentes B) a G).

Si el agua sirve como agente propelente, entonces es añadida preferiblemente al componente constituyente B) en una cantidad de 0,2 a 5 % en peso, referido al componente constituyente B). La adición de agua puede ocurrir en combinación con el uso de los otros agentes propelentes descritos.

- Como catalizadores E) para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se emplean en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos del componente B) y dado el caso C) que

contienen átomos reactivos de hidrógeno, en particular grupos hidroxilo, con los poliisocianatos A) orgánicos, dado el caso modificados.

De modo conveniente se emplean catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbenzilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o bien N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamino-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoethoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N, N', N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietildiamina. 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 dilaurato de dibutilestaño así como en particular mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

Como catalizadores entran además en consideración: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido alcalinos, como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalino, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Se emplean preferiblemente 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso, del catalizador o bien combinación de catalizadores, referido al peso del componente B). Existe también la posibilidad de dejar transcurrir reacciones sin catálisis. En este caso se explota la actividad catalítica de los polioles iniciados con aminas. Dado el caso, es común en el estado de la técnica incorporar en el poliisocianato grupos isocianurato. Para esto se emplean preferiblemente catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones de amonio o de metales alcalinos solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR resistentes a la llama, que son empleadas preferiblemente en espumas rígidas industriales, por ejemplo en construcción como placas aislantes o elementos de sándwich.

Otros datos sobre las materias de partida mencionadas y otras pueden ser tomados de la literatura especializada, por ejemplo del *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, poliuretanos, editorial Carl Hanser Munich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª ediciones 1966, 1983 y 1993.

A la mezcla de reacción para la producción de las espumas rígidas de poliuretano pueden añadirse dado el caso aún otras sustancias auxiliares y/o aditivos F). Se mencionan como ejemplo sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de célula, sustancias de relleno, colorantes, pigmentos, retardadores de la llama, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con actividad fungistática y bacteriostática.

Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos, que sirven para ayudar a la homogeneización de las materias de partida y dado el caso son adecuadas también para regular la estructura celular 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 de ácido oléico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de 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 siloxanoalquilenos y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien ésteres de ácido ricinoleico, aceite de castor sulfonatado y aceite de maní, y reguladores celulares, como parafina, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para el mejoramiento del poder emulsificante, la estructura celular y/o la estabilización de la espuma son adecuados además los acrilatos oligoméricos arriba descritos con radicales polioxialquilenos y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial son aplicadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 10 % en peso, referido a 100 % en peso del componente B).

Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo se entienden los materiales de relleno, agentes de refuerzo, orgánicos e inorgánicos de por sí conocidos comunes, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento ante la abrasión en colores para pinturas, agentes de revestimiento, etc.. En detalle, se mencionan por ejemplo: materiales de relleno inorgánicos como minerales tipo silicato, por ejemplo silicatos en placas como antigorita, serpentina, hornblenda, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos como caolín, óxidos de aluminio, óxido de titanio y óxido de hierro, sales metálicas como tiza, barita y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. Se emplean preferiblemente caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales fibrosos naturales y/o sintéticos como wollastonita, fibras metálicas y en particular de vidrio de diferente longitud, las cuales dado el caso pueden estar encoladas. Como materiales de relleno orgánicos entran por ejemplo en consideración: carbón, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertos así como filamentos de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos pueden ser empleados individualmente o como mezcla y son incorporados ventajosamente en la mezcla de reacción en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referido al peso de los componentes A) a C), donde sin embargo puede alcanzarse un contenido de hasta 80% en peso de estera, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas.

- 5 Como agentes de retardo de llama G) pueden emplearse en general los agentes de retardo de llama del estado de la técnica. Por ejemplo son agentes de retardo de llama adecuados las sustancias bromadas que no pueden ser incorporadas, ésteres bromados, éteres bromados (Ixiol), o alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y FT-4-diol así como fosfatos clorados como por ejemplo tris-(2-cloroetil)fosfato, tris-(2-cloropropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil) fosfato, tricresilfosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato, tetrakis-(2-cloroetil)-etilendifosfato, dimetilmetanofosfonato, dietiléster de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles protectores contra la llama halogenados comunes en el mercado. Como otros agentes de retardo de llama líquidos pueden emplearse fosfatos o fosfonatos como dietiletanofosfonato (DEEP), trietilfosfato (TEP), dimetilpropilfosfonato (DMPP), difenilcresilfosfato (DPK) y otros.

- 15 Aparte de los agentes de retardo de llama ya mencionados, pueden emplearse también agentes de retardo de llama orgánicos o inorgánicos, como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, dihidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito exfoliado o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes de retardo de llama, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito exfoliado y/o dado el caso poliésteres aromáticos para impartir retardo a la llama a las espumas rígidas de poliuretano.

En general, ha probado ser conveniente emplear 5 a 150 % en peso, preferiblemente 10 a 100 % en peso, de los mencionados agentes de retardo de llama, referido al componente B).

- 25 Se pueden tomar más detalles sobre los aditivos y sustancias auxiliares comunes distintos de los arriba mencionados de la literatura especializada, por ejemplo las monografías de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polimers" volumen XVI, poliuretanos, partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o bien 1964, o el Kunststoff-Handbuch, Poliuretanos, volumen VII, editorial Hanser, Munich, Viena, 1ª y 2ª ediciones, 1966 y 1983.

- 30 Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano acordes con la invención se llevan a reaccionar los poliisocianatos A) orgánicos y/u orgánicos modificados, los poliesterpolioles B) especiales y dado el caso polieterol y/u otros compuestos con por lo menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento C) en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos A) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes B), dado el caso C) así como D) a G) es de 1 a 6:1, preferiblemente 1,1 a 5:1 y en particular 1,2 a 3,5:1.

- 35 Las espumas rígidas de poliuretano son producidas de manera ventajosa según el método de un paso, por ejemplo con ayuda de las técnicas de alta presión o de baja presión en útiles de moldeo abiertos o cerrados, por ejemplo útiles de moldeo metálicos. También es común la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre líneas adecuadas de transporte para la generación de paneles.

- 40 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 y llevados al útil de molde o abierto o dado el caso cerrado bajo presión elevada en el útil de moldeo cerrado o aplicados continuamente en una estación de trabajo sobre una banda, que lleva la masa de reacción. Como ya se representó, la operación de mezcla puede ser ejecutada mecánicamente por medio de un agitador o un tornillo agitador. La temperatura del útil de moldeo es convenientemente de 20 a 110°C, preferiblemente 30 a 70°C y en particular 40 a 60°C .

Las espumas rígidas de poliuretano producidas según el método acorde con la invención exhiben una densidad de 15 a 300 g/l, preferiblemente de 20 a 100 g/l y en particular de 25 a 60 g/l.

- 45 Mediante los siguientes ejemplos se ilustra la invención es más detalle.

Ejemplos

Se produjeron diferentes poliesteroles:

Procedimiento general de trabajo

- 50 En un matraz redondo de 4 litros, el cual estaba dotado con un agitador mecánico, un termómetro y una columna destilación así como un tubo de conducción de nitrógeno, se colocaron el ácido dicarboxílico, el diol alifático o

cicloalifático o sus alcoxilatos y el polioliol con elevado número de grupos funcionales. Después de la adición de 40 ppm de tetrabutolato de titanio como catalizador se agita la mezcla y se calienta a 240°C, donde se se para continuamente mediante destilación el agua liberada. La reacción es ejecutada a 200 mbar. Se obtiene un poliésterol con un número ácido ≤ 1 mg KOH/g.

5 Ejemplo de comparación 1

Se hacen reaccionar 894,8 g de anhídrido ftálico, 597,35 g de ácido oleico, 865,51 g de dietilenglicol y 289,31 g de glicerina, donde se opera según el procedimiento general de trabajo. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,2 y un número hidroxilo de 259 mg KOH/g.

Ejemplo de comparación 2

- 10 Se hacen reaccionar 953,58 g g de anhídrido ftálico, 545,65 g de ácido oleico, 884,79 g de dietilenglicol y 266,81 g de glicerina, donde se opera según el procedimiento general de trabajo. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,2 y un número hidroxilo de 237 mg KOH/g.

Ejemplo de comparación 3

- 15 Se emplea un poliésterol a base de dimetiltereftalato obtenible comercialmente con un número hidroxilo de 192 mg KOH/g de la compañía Invista (Teratos 7541 LO).

Ejemplo de comparación 4

Se hacen reaccionar 1428,51 g de ácido tereftálico, 121,46 g de ácido oleico, 1460 g de dietilenglicol y 57,69 g de trimetilolpropano, donde se opera según el procedimiento general de trabajo. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,0 y un número hidroxilo de 228 mg KOH/g.

20 Ejemplo de comparación 5

Se hacen reaccionar 1468,53 g de ácido tereftálico, 62,43 g de ácido oleico, 1500,9 g de dietilenglicol y 40,7 g de glicerina, según el procedimiento general de trabajo. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,05 y un número hidroxilo de 238 mg KOH/g.

Ejemplo 1

- 25 Se hicieron reaccionar 1188,95 g de ácido tereftálico, 404,36 g de ácido oleico, 1006,3 g de dietilenglicol y 384,12 g de trimetilolpropano, según el procedimiento general de trabajo. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,3 y un número hidroxilo de 246 mg KOH/g.

Ejemplo 2

- 30 Se hicieron reaccionar 1307,33 g de ácido tereftálico, 444,57 g de ácido oleico, 897,73 g de dietilenglicol y 362,34 g de glicerina, según el procedimiento general de trabajo. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,5 y un número hidroxilo de 239 mg KOH/g.

En la tabla 1 se resumen los resultados de la determinación de estabilidad al almacenamiento.

Tabla 1:

Poliésterol	Triol	Número OH	Contenido de polioliol con Fn ≥ 2.9 (mmol / kg PESOL)	Apariencia		
		(mg KOH/g)		1 Mes	2 Meses	3 Meses
Ejemplo de comparación 4	Trimetilolpropano	228	172	Turbio	Turbio	Turbio
Ejemplo de comparación 5	Glicerina	239	177	Turbio	Turbio	Turbio

(continuación)

Poliesterol	Triol	Número OH	Contenido de polioliol con Fn ≥ 2.9 (mmol / kg PESOL)	Apariencia		
Ejemplo de aplicación 1	Trimetilolpropano	246	1145	Claro	Claro	Claro
Ejemplo de aplicación 2	Glicerina	239	1578	Claro	Claro	Claro

La tabla 1 muestra que los poliesteroles producidos según el método acorde con la invención son estables al almacenamiento por más de 3 meses.

5 Ejemplo de comparación 6 y 7 y Ejemplos 3 y 4

Producción de espumas de poliuretano (variante 1):

Se produjo espuma de isocianatos así como de los componentes reactivos con isocianato junto con los agentes propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos, a una relación de mezcla constante de componente de polioliol al componente de isocianato de 100:190. En ello se ajustó en cada caso un tiempo constante de curado de 49 +/- 1 segundos así como una densidad aparente de 33 +/- 0,5 g/L.

Componente de polioliol:

79 partes en peso de poliesterol según ejemplos 1 y 2 o bien ejemplos de comparación 1 y 2

6 partes en peso de polieterol, consistente en el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un número hidroxilo de 200 mg KOH/g

15 13 partes en peso de agente protector contra la llama triscloroisopropilfosfato (TCPP)

2 partes en peso de estabilizante; Tegostab B 8443 (estabilizante que contiene silicona)

15 partes en peso de pentano S 80:20

1,5 partes en peso de agua

1,6 partes en peso de acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol)

20 1,2 partes en peso de 70 % bis(2-dimetilaminoetil)éter

Componentes de isocianato:

190 partes en peso de MDI polimérico (Lupranat® M50 de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, Alemania).

El ajuste de la densidad aparente a 33 +/- 1 g/L ocurrió mediante el contenido de agua, el tiempo de curado fue ajustado a 49 +/- 1 s por medio de variación del contenido de bis(2-dimetilaminoetil)éter.

25 Se produjo espuma mutuamente con los componentes como se indicó. Sobre las espumas rígidas obtenidas, mediante determinación de altura de la llama se midió como se describe posteriormente la rigidez con la prueba de perno y la estabilidad a la llama.

Determinación de rigidez:

30 La rigidez fue determinada con la prueba de perno. Para ello se imprimieron 2,5 3, 4, 5, 6 y 7 minutos después de la mezcla de los componentes en un vaso de poliestireno, un perno de acero con un casquete esférico de 10 mm de

radio con un equipo de prueba de tracción/presión con una profundidad de 10 mm en la campana de espuma formada. La fuerza máxima requerida para ello, en N, es una medida de la rigidez de la espuma. Como medida para la fragilidad de la espuma rígida de poliuretano se determinó el punto de tiempo en el cual la superficie de la espuma rígida exhibe zonas visibles de ruptura en la prueba de perno.

5 Determinación de la estabilidad a la llama:

Se midió la altura de la llama según EN ISO 11925-2. Los resultados son reproducidos en la tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo de comparación 6	Ejemplo de comparación 7	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Poliesterpoliol de:	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Prueba de perno [N] después de 3 min.	39	38	50	53
Prueba de perno [N] después de 5 min.	70	71	84	87
Altura de la llama [cm]	16	18	11	10

10 Como puede tomarse a partir de la tabla 2, las espumas rígidas de poliuretano producidas según el método acorde con la invención exhiben un comportamiento mejorado al curado y un comportamiento mejorado frente al fuego.

Ejemplo de comparación 8 y Ejemplos 5 y 6

Producción de espumas rígidas de poliuretano (Variante 2):

15 Se produjo espuma con los isocianatos así como con los componentes reactivos con isocianato junto con el agente propelente, catalizadores y todos los otros aditivos, a una relación constante de mezcla de polioliol a isocianato de 100:190. En ello se ajustó en cada caso un tiempo constante de curado de 49 +/- 1 segundos así como una densidad aparente total de 41 +/- 1 g/L.

Componentes de polioliol:

- 41,5 partes en peso de poliesterol según ejemplos 1 y 2 o bien ejemplo de comparación 2
- 20 20 partes en peso de polieterol, con un número OH de ~ 490 mg KOH/g producido mediante poliadición de óxido de propileno sobre una mezcla de sacarosa/glicerina, como molécula iniciadora
- 6 partes en peso de polieterol, con un número OH de ~ 160 mgKOH/g producido mediante poliadición de óxido de propileno sobre trimetilolpropano
- 5 partes en peso de polieterol, consistente en el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un número hidroxilo de 200 mg KOH/g
- 25 25 partes en peso de agente protector contra la llama triscloroisopropilfosfato (TCPP)
- 2,5 partes en peso de estabilizante Niax Silicone L 6635 (estabilizante que contiene silicona)
- 7,5 partes en peso de pentano S 80:20
- 2,0 partes en peso de agua
- 1,5 partes en peso de acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol)
- 30 0,6 partes en peso de una mezcla 1:1 de bis(2-dimetilaminoetil)éter y tetrametilhexanodiamina.

Componentes de isocianato:

190 partes en peso de MDI polimérico (Lupranat® M50 de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, Alemania)

5 El ajuste de la densidad aparente a 41 +/- 1 g/L ocurrió mediante el contenido de pentano, el tiempo de curado fue ajustado a 49 +/- 1 s por medio de variación de la proporción de la mezcla 1:1 de bis(2-dimetilaminoetil)éter y tetrametilhexanodiamina.

Los componentes A y B fueron convertidos mutuamente en espuma como se indicó. Los resultados de la prueba de perno y la altura de la llama son reproducidos en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo de comparación 8	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Poliesterpoliol de:	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Prueba de perno [N] después de 3 min.	53	61	63
Prueba de perno [N] después de 5 min.	92	101	103
Altura de la llama [cm]	11	7	10

10 Como puede tomarse de la tabla 3, las espumas rígidas de poliuretano producidas según el método acorde con la invención exhiben un comportamiento mejorado al curado y un comportamiento mejorado al fuego.

Ejemplo de comparación 9 y Ejemplo 7

15 Adicionalmente se produjeron elementos de sándwich según el método de doble banda. En ello se ajustó la densidad aparente a 30 +/- 1 g/L, mediante aumento del contenido de agua a 2,6 partes en lugar de 2 partes así como el empleo de 11 partes de pentano en lugar de 7,5 partes. Además se ajustó el tiempo de curado a 49 +/- 1 s mediante la variación de la proporción de la mezcla 1:1 de bis(2-dimetilaminoetil)éter y tetrametilhexanodiamina.

La prueba de doble banda fue ejecutada mediante el empleo del éster de comparación a base de dimetiltereftalato según ejemplo de comparación 3 y del éster según el ejemplo 1. La evaluación de la superficie y la capacidad para ser procesados fueron determinadas como se describe a continuación.

20 Determinación de los defectos superficiales:

Los cuerpos de prueba para la evaluación de la frecuencia de defectos superficiales fueron producidos según el método de doble banda.

25 Los defectos superficiales fueron determinados con el método descrito arriba. Para ello se manipuló previamente una muestra de espuma con un tamaño de 20 cm x 30 cm como se describió arriba y se iluminó y a continuación se le tomó fotografía. A continuación los cuadros de la espuma fueron transformados en binarios y colocados uno sobre otro. La superficie integrada de las zonas negras de los cuadros binarios fue colocada en relación con la superficie total del cuadro y representó con ello una medida de la frecuencia de los defectos superficiales.

30 Además ocurrió una evaluación cualitativa adicional de la consistencia superficial de la espuma rígida de poliisocianurato, donde se eliminó la capa de cobertura de una muestra de espuma de un tamaño de 1 m x 2 m y se evaluaron ópticamente las superficies respecto a los defectos superficiales.

Determinación de la capacidad para ser procesados:

35 La capacidad para ser procesados es determinada considerando la formación de espuma en el procesamiento. Si se forman grandes burbujas de agente propelente, que explotan en la superficie de la espuma y con esto permite el rasgado de ésta, se define como "soplado" y el sistema no puede ser procesado sin perturbaciones. Si no se observa este cuadro de perturbación, el procesamiento es libre de perturbación.

En la tabla 4 se resumen los resultados.

Tabla 4

	Ejemplo de comparación 9	Ejemplo 7
Poliesterpoliol de:	Ejemplo de comparación 3	Ejemplo 1
Perturbaciones de base [%]/evaluación óptica	16,8 % /mala	4,8 % /Buena
Procesamiento	Soplado	Libre de perturbación

La tabla 4 muestra que las espumas rígidas de poliuretano producidas según el método acorde con la invención son producidas libres de perturbación de manera más sencilla.

5 Ejemplo de comparación 10 y 11 y Ejemplo 8

Ejemplo

Producción de espumas rígidas de poliuretano (Variante 3):

Además se produjeron placas de prueba según el método de doble banda de acuerdo con la siguiente producción de una espuma rígida de poliuretano (Variante 3).

- 10 Se produjo espuma con los isocianatos así como los componentes reactivos frente a los isocianatos junto con los agentes propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos a una relación constante de mezcla de polioliol a isocianato de 100:170. En ello se ajustó en cada caso un tiempo constante de curado de 28 +/- 1 segundos así como una densidad aparente total de 37 +/- 1 g/L.

Componentes de polioliol:

- 15 58 partes en peso de poliesterol según los ejemplos o bien ejemplo de comparación
- 10 partes en peso de polieterol, consistente en el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un número hidroxilo de 200 mg KOH/g
- 30 partes en peso de agente protector contra la llama triscloroisopropilfosfato (TCPP)
- 2 partes en peso de estabilizante; Tegostab B 8443 (estabilizante que contiene silicona)
- 20 10 partes en peso de n-pentano
- 1,6 partes en peso de ácido fórmico (85%)
- 2,0 partes en peso de formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)
- 0,6 partes en peso de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol)

Componentes de isocianato:

- 25 170 partes en peso de MDI polimérico (Lupranat® M50)

El ajuste de la densidad aparente a 37 +/- 1 g/L ocurrió con la adaptación del contenido de pentano, el tiempo de curado se ajustó a 28 +/- 1 s por medio de variación del contenido de bis(2-dimetilaminoetil)éter.

Se produjo espuma con los componentes A y B mutuamente, como se indicó. En la tabla 5 se resumen los resultados de la evaluación superficial y de la capacidad para ser procesado.

30

Tabla 5

	Ejemplo de comparación 10	Ejemplo de comparación 11	Ejemplo 8
Poliesterpoliol de:	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo 1
Perturbaciones de base [%]/evaluación óptica	24,2 % / mala	18,4 % /mala	3,6 % /buena
Procesamiento	Soplado	Soplado	Libre de perturbación

La tabla 5 muestra que las espumas rígidas de poliisocianurato producidas según el método acorde con la invención son fabricadas libres de perturbación de modo más sencillo.

REIVINDICACIONES

1. Poliesterpoliol que contiene el producto de esterificación de

a) 10 a 70 % molar de una mezcla de ácidos dicarboxílicos, que contiene

a1) de 50 a 100 % molar de un material a base de ácido tereftálico, elegido de entre ácido tereftálico, dimetiltereftalato, polialquiltereftalato y sus mezclas,

a2) 0 a 50 % molar de ácido ftálico, anhídrido ftálico o ácido isoftálico,

a3) 0 a 50 % molar de uno o varios ácidos dicarboxílicos,

b) 2 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y/o ácido benzoico,

c) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

d) 2 a 50 % molar de un poliol con elevado número de grupos funcionales, elegido de entre el grupo consistente en glicerina, glicerina alcoxilada, trimetilolpropano, trimetilolpropano alcoxilado, pentaeritritol y Pentaeritritol alcoxilado,

donde por cada kg de poliesterpoliol reaccionan por lo menos 800 mmol de polioles d) con una funcionalidad OH de $\geq 2,9$.

2. Poliesterpoliol según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de ácidos dicarboxílicos a) contiene más de 75 % molar del material a base de ácido tereftálico a1).

3. Poliesterpoliol según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el diol c) alifático o cicloalifático es elegido de entre el grupo consistente en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 3-metil-1,5-pentanodiol y alcoxilatos de ellos.

4. Poliesterpoliol según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el diol alifático es dietilenglicol.

5. Poliesterpoliol según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el ácido graso o derivado de ácido grasos b2) es un ácido graso o un derivado de ácido graso a base de materias primas renovables y es elegido de entre el grupo consistente en aceite de castor, polihidroxi-ácidos grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, esencia de pepitas de uva, esencia negra de comino, esencia de pepitas de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

6. Método para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de

A) Di- y/o poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con

B) Poliesterpolioles, como se definen en la reivindicación 1, donde los componentes B) pueden exhibir hasta 50 % en peso de otros poliesterpolioles,

C) dado el caso polieteroles y/u otros compuestos con por lo menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrelazamiento,

D) agentes propelentes,

E) catalizadores, así como dado el caso

F) otras sustancias auxiliares y/o aditivos,

G) agentes de retardo de llama.

7. Espumas rígidas de poliuretano, obtenibles según el método de acuerdo con la reivindicación 6.

8. Empleo de poliesterpolioles según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de espumas rígidas de poliuretano.