

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 353**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12809181 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2804886**

54 Título: **Método para la producción de espumas duras de poliuretano**

30 Prioridad:

18.01.2012 EP 12151577

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

18.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAMPF, GUNNAR

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 570 353 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

Método para la producción de espumas duras de poliuretano

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianuratos, usando determinados polioles de poliéster B) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, dado el caso otros polioles C) de poliéster, que se diferencian de los del componente B), y polioles D) de poliéster, en las que la relación de masa de la suma de componentes B) y dado el caso C) a componente D) es inferior a 1,6. La presente invención se refiere además a las espumas duras así obtenibles, así como su uso para la producción de elementos de sándwich con capas de recubrimiento rígidas o flexibles. Además, la presente invención está dirigida a los componentes de polioli que sirven de base.

10 La producción de espumas duras de poliuretano mediante reacción de poliisocianatos con compuestos de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, en particular con polioles de poliéster de la polimerización con óxido de alquileo o polioles de poliéster de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos, en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, agentes propelentes y otras sustancias auxiliares y aditivos, es conocida y está descrita en
15 numerosas publicaciones de patentes y de literatura.

En particular, a partir del estado de la técnica es conocido el uso de polioles de poliéster, que son obtenidos como policondensado de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodioles y/o -trioles o bien dioles de éteres. El documento WO 2010/115532 A1 describe la producción de polioles de poliéster a partir de ácido tereftálico y óxidos de oligoalquileo, mediante lo cual deberían obtenerse productos con resistencia mejorada a la llama. Según
20 la enseñanza de este documento no se usan ácidos grasos o derivados de ácidos grasos. Como iniciadores se usan alcoholes con bajo número de grupos funcionales.

En el uso de los polioles de poliéster, que se basan en ácidos carboxílicos aromáticos o sus derivados (como ácido tereftálico o anhídrido ftálico) para la producción de espumas duras de poliuretano (PU), frecuentemente se hace perceptible negativamente la elevada viscosidad de los polioles de poliéster, puesto que consecuentemente se eleva la viscosidad de mezclas con poliésteres y por ello se dificulta claramente la mezcla del componente de polioli con el isocianato.
25

Además, en determinados sistemas para la producción de espumas duras de PU por ejemplo el uso de glicerina como componente alcohólico de poliéster de elevado número de grupos funcionales, puede conducir a problemas con una insuficiente exactitud dimensional, es decir el producto de espuma se deforma claramente después de ser retirado del molde o después del moldeamiento por presión en el procesamiento en el método de doble banda.
30

Tampoco está resuelto hasta ahora para todos los sistemas de manera satisfactoria, el problema del comportamiento de las espumas duras de PU en caso de incendio. Por ejemplo, con el uso de trimetilolpropano (TMP) como componente alcohólico de poliéster de elevado número de grupos funcionales, en caso de incendio puede formarse un compuesto tóxico.

35 Un problema general en la producción de espumas duras de PU es la formación de defectos superficiales, en particular en la frontera con recubrimientos metálicos. Estos defectos en la superficie de la espuma determinan la formación de una superficie metálica desigual por elementos de sándwich y frecuentemente conducen con ello a una no conformidad óptica del producto. Un mejoramiento de la superficie de espuma reduce la frecuencia de ocurrencia de tales defectos de superficie y conduce con ello a un mejoramiento óptico de la superficie de
40 elementos de sándwich.

Las espumas duras de PU muestran además frecuentemente una elevada fragilidad, lo cual se muestra en el corte de la espuma por un fuerte desarrollo de polvo y elevada sensibilidad del espuma, o en el caso de aserrado de la espuma, sobre todo en el aserrado de elementos unidos con capas de recubrimiento metálico y un núcleo de una espuma de poliuretano o poliisocianurato, puede conducir a la formación de grietas.

45 Además, en general es deseable preparar sistemas con una reactividad propia tan alta como sea posible, para minimizar el uso de catalizadores.

El documento DE 41 29 285 A1 manifiesta un método para la producción de espumas duras de poliuretano con baja fragilidad. En el ejemplo de Polioli A se describe la producción de una espuma: a partir de 29 g de un polioli de poliéster a base de anhídrido ftálico/ácido adípico/ácido oleico/trimetilolpropano, 20 g de un polioli de poliéster a base de anhídrido ftálico/ácido adípico/glicerina/propilenglicol y 24 g de un polieterol, se produce primero un
50 componente de polioli.

Respecto a su perfil de propiedades, a partir de las propiedades previamente mencionadas, las espumas duras de PU conocidas del estado la técnica o bien sus componentes (constituyentes) no son satisfactorias en todos los

aspectos. Fue objetivo de la presente invención mejorar el perfil de propiedades, a partir de las propiedades previamente mencionadas.

En particular, fue objetivo de la invención preparar espumas duras de PU con baja fragilidad. Además fue objetivo de la invención preparar un componente de polioliol, que exhibiera una elevada reactividad propia.

5 Además, los componentes empleados y las mezclas producidas a partir de ellos deberían exhibir una baja viscosidad, para poder ser bien dosificados y mezclados en la producción de las espumas duras de PU. También, debería ser tan buena como fuera posible la solubilidad del agente propelente, por ejemplo de pentano en el componente de polioliol.

10 Otro objetivo fue mejorar la estabilidad dimensional de las espumas duras de PU. La formación de compuestos tóxicos en caso de incendio debería ser tan baja como fuera posible. Además, debería reducirse la formación de defectos superficiales.

Respecto a la elección de los componentes (constituyentes), los materiales de partida usados deberían poder ser producidos con costo tan bajo como fuese posible (por consiguiente entre otros con tan pocas etapas como fuera posible de procesamiento y limpieza).

15 El objetivo es logrado mediante un método para la producción de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato, que incluye la reacción de

A) por lo menos un poliisocianato,

B) por lo menos un polioliol de poliéster, obtenible mediante esterificación de

b1) 10 a 70 % molar de una composición de ácido dicarboxílico que contiene

20 b11) 50 a 100 % molar, referido a la composición de ácido dicarboxílico, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,

b12) 0 a 50 % molar, respecto a la composición de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,

b2) 2 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos,

25 b3) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

b4) 2 a 50 % molar de un polioliol de poliéter con una funcionalidad mayor o igual a 2, producido por introducción de un grupo alcoxiol en un polioliol con una funcionalidad mayor a 2, referidos en cada caso la cantidad total de componentes

30 b1) a b4), en los que los componentes b1) a b4) totalizan 100 % molar,

C) dado el caso otros polioles de poliéster, que se diferencia de los componentes B),

D) polioles de poliéter,

E) dado el caso agentes ignífugos,

F) uno o varios agentes propelentes,

35 G) catalizadores y

H) dado el caso otras sustancias auxiliares o aditivos,

en el que la relación de masa de la suma de los componentes B) y dado el caso C) a componente D) es menor a 1,6.

40 Además, es objetivo de la presente invención un componente de polioliol que contiene los componentes B) a H) previamente mencionados, en el que la relación de masa de la suma de componentes B) y dado el caso C) a componente D) es inferior a 1,6.

Otro objetivo de la presente invención son espumas duras de poliuretano y espumas duras de poliisocianurato, obtenibles según el método de acuerdo con la invención así como su uso, para la producción de elementos de sándwich con capas de cobertura rígidas o flexibles.

A continuación se ilustra la invención. Las combinaciones de formas preferidas de operación no abandonan el marco de la presente invención. Esto es válido en particular en relación con las formas de operación de los componentes individuales A) a H) de la presente invención, caracterizadas como preferidas. Las formas de operación listadas a continuación en el marco de los componentes B) a H), se refieren tanto al método de acuerdo con la invención y las espumas duras así obtenibles como también a los componentes de polioli de acuerdo con la invención.

Componente B

En el marco de la presente divulgación, los conceptos "poliol de poliéster" y "poliesterol" son sinónimos, así mismo los conceptos "poliol de poliéter" y "polieterol".

Preferiblemente el componente b1) contiene por lo menos un compuesto que es elegido de entre el grupo consistente en ácido tereftálico, dimetiltereftalato (DMT), polietilentereftalato (PET), ácido ftálico, anhídrido ftálico (PSA) y ácido isoftálico. Particularmente preferido, el componente b1) contiene por lo menos un compuesto de entre el grupo consistente en ácido tereftálico, dimetiltereftalato (DMT), polietilentereftalato (PET) y anhídrido ftálico (PSA). De modo muy particularmente preferido, el componente b1) contiene anhídrido ftálico, dimetiltereftalato (DMT), ácido tereftálico o mezclas de ellos. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados del componente b1) son elegidos de modo particularmente preferido de entre los ácidos dicarboxílicos o bien derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos previamente mencionados y en especial de ácido tereftálico y/o dimetiltereftalato (DMT). El ácido tereftálico y/o DMT en el componente b1) conduce a ésteres de poliéter B) con propiedades de protección contra la llama particularmente buenas. Al respecto, el ácido tereftálico es particularmente preferido, puesto que en contraste con DMT, puede evitarse la formación de productos interferentes de escisión.

En general los ácidos dicarboxílicos alifáticos o sus derivados (componente b12) están presentes en 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 a 10 % molar en la composición b1) de ácidos dicarboxílicos. Particularmente preferido, la composición b1) de ácidos dicarboxílicos no contiene ácidos dicarboxílicos o derivados de ellos y consiste con ello en 100 % molar de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados, en los que se prefieren los mencionados previamente.

Preferiblemente el componente b2) es usado en cantidades de 3 a 20 % molar, particularmente preferido 5 a 18 % molar.

Preferiblemente el componente b3) se usa en cantidades de 20 a 60 % molar, preferiblemente de 25 a 55 % molar, particularmente preferido de 30 a 45 % molar.

Preferiblemente el componente b4) es usado en cantidades de 2 a 40 % molar, preferiblemente 2 a 35 % molar, particularmente preferido 15 a 25 % molar.

En una forma de ejecución de la invención, el ácido graso o derivado de ácido graso b2) consiste en un ácido graso o bien mezclas de ácidos grasos, uno o varios ésteres de ácidos grasos o bien de mezclas de ácidos grasos con glicerina y/o uno o varios monoésteres de ácidos grasos, como por ejemplo biodiesel o metilésteres de ácidos grasos, particularmente preferido el componente b2) consiste en un ácido graso o bien mezclas de ácidos grasos y/o uno o varios monoésteres de ácidos grasos, específicamente el componente b2) consiste en un ácido graso o bien mezcla de ácidos grasos y/o biodiesel y en especial el componente b2) consiste en un ácido graso o bien mezcla de ácidos grasos.

En una forma preferida de ejecución de la invención, el ácido graso o bien derivado de ácido graso b2) es elegido de entre el grupo consistente en aceite de ricino, ácidos polihidroxi grasos, ácido ricinoleico, ácido esteárico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de semilla 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 espinillo falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, sebo animal, como por ejemplo sebo vacuno, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo, biodiesel, metilésteres de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccínico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico así como mezclas de ácidos grasos.

En una forma particularmente preferida de ejecución de la presente invención, el ácido graso o derivado de ácido b2) es ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo, particularmente preferido ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo vacuno, específicamente ácido oleico o biodiesel y en especial ácido oleico. El ácido graso o derivado de ácido graso mejora, entre otros, la solubilidad del agente propelente en la producción de espumas duras de poliuretano.

De modo muy particularmente preferido el componente b2) no incluye ningún triglicérido, en particular ningún aceite o grasa. La glicerina liberada por esterificación o bien transesterificación del triglicérido deteriora, como se explicó arriba, la estabilidad dimensional de la espuma dura. A este respecto, en el marco del componente b2), son ácidos grasos y derivados de ácidos grasos preferidos, los ácidos grasos en sí mismos así como monoésteres de alquilo de ácidos grasos o monoésteres de alquilo de mezclas de ácidos grasos, en particular los ácidos grasos en sí mismos y/o biodiesel.

Preferiblemente el diol b3) 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 los mismos. Particularmente preferido, el diol b3) alifático es monoetilenglicol o dietilenglicol, en particular dietilenglicol.

Preferiblemente se usa un poliol b4) de poliéter con una funcionalidad mayor a 2, el cual fue producido mediante introducción de grupos alcoxilo en un poliol con una funcionalidad mayor o igual a 3.

De acuerdo con la invención, el poliol b4) de poliéter exhibe una funcionalidad mayor a 2. Preferiblemente exhibe una funcionalidad mayor o igual a 2,7, en particular mayor o igual a 2,9. En general, exhibe una funcionalidad menor o igual a 6, preferiblemente menor o igual a 5, particularmente preferido menor o igual a 4.

En una forma de ejecución de la presente invención, el poliol b4) de poliéter es obtenible por reacción de un poliol con una funcionalidad mayor a 2, con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno.

En otra forma preferida de ejecución, el poliol b4) de poliéter es obtenible por introducción de grupos alcoxilo en un poliol, elegido de entre el grupo consistente en sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas.

En una forma de ejecución particularmente preferida, el poliol b4) de poliéter es obtenible por introducción de grupos alcoxilo con óxido de etileno, lo cual conduce a espumas duras de poliuretano con propiedades mejoradas de protección contra el fuego.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención, el componente b4) es producido por polimerización aniónica de óxido de propileno u óxido de etileno, preferiblemente óxido de etileno, en presencia de catalizadores de introducción de grupos alcoxilo como hidróxido alcalinos, como hidróxido de sodio o potasio, o alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de amina para introducción de grupos alcoxilo, como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de ellos, usando por lo menos una molécula iniciadora. Al respecto, son catalizadores preferidos de introducción de grupos alcoxilo el KOH y catalizadores de amina de introducción de grupos alcoxilo. Puesto que en el uso de KOH como catalizador de introducción de grupos alcoxilo en el poliéter, primero tiene que neutralizarse y tiene que separarse la sal de potasio que se forma antes de poder usar en la esterificación el poliéter como componente b4), se prefiere el uso de catalizadores de amina de introducción de grupos alcoxilo. Los catalizadores de amina de introducción de grupos alcoxilo preferidos son elegidos de entre el grupo de dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de ellos, particularmente preferido imidazol.

En una forma especial de ejecución de la invención, el poliol b4) de poliéter consiste en el producto de reacción de glicerina con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. Mediante ello aparece una estabilidad al almacenamiento del componente B) particularmente alta.

En otra forma especial de ejecución de la invención, el poliol b4) de poliéter consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. Mediante ello aparece asimismo una estabilidad al almacenamiento del componente B) mejorada de manera particular.

Preferiblemente el poliol b4) de poliéter exhibe un número OH en el intervalo de 150 a 1250 mg de KOH/g, preferiblemente 300 a 950 mg de KOH/g, particularmente preferido 500 a 800 mg de KOH/g.

En una forma de ejecución particularmente preferida de la invención, el poliol b4) de poliéter consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en el que el número OH del poliol b4) de poliéter está en el intervalo de 500 a 650 mg de KOH/g y encuentran aplicación como catalizador de introducción de grupos alcoxilo, KOH o imidazol, preferiblemente imidazol.

En una forma de ejecución de la invención preferida en particular, el poliol b4) de poliéter consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en el que el número OH del poliol b4) de poliéter está en el intervalo de 500 a 650 mg de KOH/g, encuentra aplicación como catalizador de introducción de grupos alcoxilo el imidazol, y el diol b3) alifático o cicloalifático es dietilenglicol, y el ácido graso o el derivado de ácido graso es ácido oleico.

Preferiblemente por kg poliol de poliéster B) se usan por lo menos 200 mmol, particularmente preferido por lo menos 400 mmol, en particular preferiblemente por lo menos 600 mmol, de modo especial preferiblemente por lo menos 800 mmol en especial por lo menos 1000 mmol de componente b4).

5 Preferiblemente el poliol de poliéster B) exhibe un promedio aritmético de funcionalidad mayor o igual a 2, preferiblemente mayor a 2, particularmente preferido mayor a 2,2 y en particular mayor a 2,3, lo cual conduce a una elevada densidad de entrecruzamiento del poliuretano producido con ello, y así conduce a mejores propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano.

10 Para la producción de los polioles de poliéster pueden someterse a policondensación los ácidos policarboxílicos y/o derivados de ellos, alifáticos y aromáticos con alcoholes polivalentes, sin uso de catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de modo conveniente en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno, en el fundido a temperaturas de 150 a 280 °C, preferiblemente 180 a 260 °C, dado el caso bajo presión reducida hasta el número ácido deseado, el cual ventajosamente es inferior a 10, preferiblemente es inferior a 2. Según una forma preferida de ejecución, la mezcla de esterificación es sometida a 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 400 mbar. 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 de metales. Sin embargo, 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 separación del agua de condensación por destilación del azeótropo.

Para la producción de los polioles de poliéster se someten a policondensación los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados con alcoholes polivalentes, de manera ventajosa en la relación molar de 1 : 1 a 2,2, preferiblemente 1 : 1,05 a 2,1 y particularmente preferido 1 : 1,1 a 2,0.

25 Los polioles de poliéster obtenidos exhiben en general un promedio aritmético de peso molecular de 300 a 3000, preferiblemente 400 a 1000 y en particular 450 a 800.

En general, la fracción de polioles de poliéster B) de acuerdo con la invención es por lo menos 10 % en peso, preferiblemente por lo menos 20 % en peso, particularmente preferido por lo menos 25 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H).

30 Para la producción de las espumas duras de poliuretano según el método de acuerdo con la invención encuentran aplicación, aparte de los polioles de poliéster especiales descritos arriba, los componentes constituyentes de por sí conocidos, que se explican en detalle a continuación.

Componente A

35 En el marco de la presente invención, se entiende por poliisocianato un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir la funcionalidad es de por lo menos 2. En tanto los poliisocianatos o una mezcla de varios poliisocianatos usados no exhiban ninguna funcionalidad unitaria, entonces el valor promedio aritmético de la funcionalidad de los componentes A) usados es de por lo menos 2.

40 Como poliisocianatos A) entran en consideración los de por sí conocidos isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente aromáticos. Tales isocianatos polifuncionales son de por sí conocidos o pueden ser producidos según métodos de por sí conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden ser usados en particular también como mezclas, de modo que el componente A) contiene en este caso diferentes isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que entran en consideración como poliisocianatos exhiben dos (denominados a continuación diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

45 En detalle, se mencionan en particular: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquileo, como dodecano 1,12-diisocianato, 2-etiltetrametilen 1,4 diisocianato, 2-metilpentametilen 1,5 diisocianato, tetrametilen 1,4-diisocianato, y preferiblemente hexametilen 1,6-diisocianato; 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 poliisocianatos aromáticos, como 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 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y tolulendiisocianatos.

En particular son adecuados 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4-

5 y/o 2,6-toluidiisocianato (TDI), dimetildifenil 3,3'-diisocianato, difeniletano 1,2-diisocianato y/o p-fenilendiisocianato (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametildiisocianato, 2-metilpentametil-1,5-diisocianato, 2-etilbutilen-1,4-diisocianato, pentametil-1,5-diisocianato, butilen-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianoatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexanodiisocianato y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicrohexilmetanodiisocianato.

10 Frecuentemente se usan también poliisocianatos modificados, es decir productos que son obtenidos por reacción química de poliisocianatos orgánicos y que exhiben por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. En particular se mencionan poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Como poliisocianatos del componente A) son particularmente preferidas las siguientes formas de ejecución:

- 15 i) isocianatos polifuncionales a base de toluidiisocianato (TDI), en particular 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- 15 ii) isocianatos polifuncionales a base de difenilmetanodiisocianato (MDI), en particular 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, el cual es denominado también como polifenilpolimetilenisocianato, o mezclas de dos o tres de los difenilmetanodiisocianatos mencionados previamente, o MDI crudo, que se forma en la producción de MDI, o mezclas de por lo menos un oligómero de MDI y por lo menos uno de los derivados de bajo peso molecular de MDI previamente mencionados;
- 20 iii) mezclas de por lo menos un isocianato aromático según la forma de ejecución i) y por lo menos un isocianato aromático según la forma de ejecución ii).

25 Como poliisocianato muy particularmente preferido está el difenilmetanodiisocianato polimérico. El difenilmetanodiisocianato polimérico (denominado a continuación MDI polimérico) es una mezcla de MDI dinuclear y productos oligoméricos de condensación y con ello derivados de difenilmetanodiisocianato (MDI). Los poliisocianatos pueden estar constituidos también preferiblemente como mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

30 El MDI polimérico contiene, aparte de MDI dinuclear, uno o varios productos polinucleares de condensación de MDI con una funcionalidad mayor a 2, en particular 3 o 4 o 5. El MDI polimérico es conocido y es denominado frecuentemente como polifenilpolimetilenisocianato o también como MDI oligomérico. El MDI polimérico está construido comúnmente de una mezcla de isocianatos a base de MDI, con diferente funcionalidad. Comúnmente se emplea MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.

35 La funcionalidad (media) de un poliisocianato, que contiene MDI polimérico, puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, en particular de 2,3 a 4, en particular de 2,4 a 3,5. Una mezcla así de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es en particular el MDI crudo, que es obtenido como producto intermedio en la producción de MDI.

Los isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y son distribuidos por ejemplo por BASF Polyurethanes GmbH bajo los nombres Lupranat®.

Preferiblemente la funcionalidad del componente A) es de por lo menos dos, en particular por lo menos 2,2 y particularmente preferido por lo menos 2,4. La funcionalidad del componente A) es preferiblemente de 2,2 a 4 y particularmente preferido de 2,4 a 3.

40 Preferiblemente el contenido de grupos isocianato del componente A) es de 5 a 10 mmol/g, en particular de 6 a 9 mmol/g, particularmente preferido de 7 a 8,5 mmol/g. Es sabido por los expertos que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el así denominado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g surge del contenido en % en peso según ASTM D-5155-96 A.

45 En una forma de ejecución particularmente preferida, el componente A) consiste en por lo menos un isocianato polifuncional elegido de entre difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato y difenilmetanodiisocianato oligomérico. En el marco de esta forma de ejecución preferida, el componente (a1) contiene de modo particularmente preferido difenilmetanodiisocianato oligomérico y exhibe una funcionalidad de por lo menos 2,4.

50 La viscosidad del componente A) empleado puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente el componente A) exhibe una viscosidad de 100 a 3000 mPa*s, particularmente preferido de 200 a 2500 mPa*s.

Componente C

Pueden producirse polioles C) de poliéster adecuados, que se diferencian de los polioles B) de poliéster, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente aromáticos, o mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono.

5 Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración en particular: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos decanodicarboxílicos, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Al respecto, los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados individualmente o también en mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes con 1 a 4
10 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan preferiblemente ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se usan preferiblemente mezclas de ácidos dicarboxílicos, de ácidos succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidades de por ejemplo 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes di y polivalentes, en particular dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o bien 1,3-
15 propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Se usan 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 puede usarse polioles de poliéster de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaprónico.

20 Para la producción de los otros polioles C) de poliéster entran en consideración también sustancias de partida con base biológica y/o sus derivados, como por ejemplo aceite de ricino, ácidos polihidrograsos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de semilla 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
25 macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccínico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

30 En general, la relación de masa de los polioles de poliéster B) a los polioles C) de poliéster es de por lo menos 0,1, preferiblemente por lo menos 0,25, particularmente preferido por lo menos 0,5 y en particular por lo menos 0,8. Preferiblemente la fracción de los polioles de poliéster B) a la cantidad total de los polioles B) y C) de poliéster es de por lo menos 25 % en peso, preferiblemente por lo menos 50 % en peso, particularmente preferido por lo
35 menos 75 % en peso, en particular 100 % en peso. De modo particularmente preferido no reaccionan otros polioles C) de poliéster.

Componente D

De acuerdo con la invención se usan polioles D) de poliéster para la producción de las espumas duras de PU. Los polioles D) de poliéster pueden ser producidos según métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono con hidróxido alcalinos, como hidróxido
40 de sodio o de potasio, alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio y potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de amina para introducción de grupos alquilo como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol o derivados de imidazol usando por lo menos una molécula iniciadora o mezcla de moléculas iniciadoras, que en promedio tienen unidos 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 átomos reactivos de hidrógeno, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de borofluoruro o tierra de Fuller.

45 Por ejemplo son óxidos de alquileo adecuados tetrahydrofurano, 1,3-óxido de propileno, 1,2- o bien 2,3-óxido de butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de modo alternante uno después de otro o como mezclas. Son óxidos de alquileo preferidos óxido de propileno y óxido de etileno.

50 Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo: agua, ácidos orgánicos dicarboxílicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas dado el caso monosustituidas con alquilo en N, disustituidas con alquilo en N,N y N,N' con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como 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'-
55 diamino-difenilmetano, dado el caso mono y disustituidas con alquilo. Se prefieren particularmente las mencionadas aminas diprimarias, por ejemplo etilendiamina.

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.

5 Preferiblemente se usan alcoholes di o polivalentes (también denominados "iniciadores"), como etanodiol, 1,2 y 1,3 propanodiol, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Se prefiere particularmente el uso de una mezcla de iniciadores de sacarosa y DEG o sacarosa y glicerina, especialmente sacarosa y glicerina.

Los polioles D) de poliéter, preferiblemente polioles de polioxipropileno y polioles de polioxietileno, poseen una funcionalidad de preferiblemente 2 a 6 y en particular 2 a 5 y peso molecular con promedio aritmético de 150 a 3000, preferiblemente 200 a 2000 y en particular 250 a 1000.

10 En una forma preferida de ejecución de la invención, se usa un diol con grupo alcoxilo, preferiblemente un diol con grupo etoxilo, preferiblemente polietilenglicol, como una parte del poliol D) de poliéter.

15 En una forma preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D) consiste en una mezcla de un poliéter, en el cual se produjo una parte del componente de polieterol D) a base de óxido de propileno (componente de polieterol D1) y la parte restante del componente de polieterol D) fue producida a base de óxido de etileno (componente de polieterol D2).

En una forma preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D1) exhibe un número promedio de grupos funcionales OH mayor a 3, preferiblemente mayor a 3,5, particularmente preferido mayor a 4 y un número OH mayor a 300 mg de KOH/g, preferiblemente mayor a 350 mg de KOH/g, particularmente preferido mayor a 400 mg de KOH/g y especialmente mayor a 450 mg de KOH/g.

20 En una forma preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D1) exhibe un número promedio de grupos funcionales OH inferior a 6, preferiblemente inferior a 5,5, particularmente preferido inferior a 5 y un número OH inferior a 600 mg de KOH/g preferiblemente inferior a 550 mg de KOH/g, particularmente preferido inferior a 500 mg de KOH/g.

25 En una forma preferida de ejecución de la invención, la fracción del componente de polieterol D1) en la cantidad total de componente de polieterol (D) es mayor a 65 % en peso, preferiblemente mayor a 70 % en peso, particularmente preferido mayor a 75 % en peso, en particular mayor a 80 % en peso y en especial mayor a 85 % en peso.

En una forma preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D1) no se basa en sorbitol.

30 En una forma preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D1) se basa en un poliéter producido de óxido de propileno y una mezcla iniciadora de sacarosa y glicerina o sacarosa y DEG, preferiblemente sacarosa y glicerina.

35 En una forma preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D2) se basa en un polieterol a base de óxido de etileno con un número promedio de grupos funcionales OH inferior o igual a 3, preferiblemente el número de grupos funcionales del componente de polieterol D2) es igual a 2 y el número OH del componente de polieterol D2) es inferior a 400 mg de KOH/g, preferiblemente inferior a 300 mg de KOH/g, particularmente preferido inferior a 200 mg de KOH/g.

40 En una forma particularmente preferida de ejecución de la invención, el componente de polieterol D) consiste en dos poliéteres, un poliéter (componente de polieterol D1) a base de óxido de propileno y una mezcla iniciadora de sacarosa y glicerina con un número promedio de grupos funcionales OH mayor a 4 e inferior a 5 y un número OH mayor a 450 mg de KOH/g e inferior a 500 mg de KOH/g así como un polietilenglicol con un número OH inferior a 200 mg de KOH/g (componente de polieterol D2).

En general, la fracción de los polioles D) de poliéter es de 25 a 55 % en peso, preferiblemente 29 a 45 % en peso, particularmente preferido 31 a 43 % en peso, específicamente 33 a 42 % en peso y en particular 35 a 40 % en peso, referida a la suma de los componentes B) a H).

45 De acuerdo con la invención, la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es inferior a 1,6, en particular inferior a 1,5 o 1,4, preferiblemente inferior a 1,3, particularmente preferido inferior a 1,2, en particular preferiblemente inferior a 1,1, de modo especial preferiblemente inferior a 1 y muy particularmente preferido inferior a 0,8.

50 Además, la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es mayor a 0,1, en particular mayor a 0,2, preferiblemente mayor a 0,4, particularmente preferido mayor a 0,5, muy particularmente preferido mayor a 0,6.

Componente E

Como agentes ignífugos E) pueden usarse en general los agentes ignífugos conocidos a partir del estado de la técnica. Por ejemplo son agentes ignífugos adecuados los ésteres bromados, éteres bromados (IxoI) o alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y FT-4-diol, así como fosfatos clorados como

5 tris-(2-cloroetil)-fosfato, tris-(2-cloropropil)fosfato (TCPP), tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tricresilfosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato, tetrakis-(2-cloroetil)-etilendifosfato, dimetilmetanofosfonato, dietiléster del ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles protectores contra la llama que contienen halógeno, disponibles comercialmente. Como agentes ignífugos pueden usarse, como otros fosfatos o fosfonatos, dietiletanofosfonato (DEEP), trietilfosfato (TEP), dimetilpropilfosfonato (DMPP), difenilcresilfosfato (DPK).

10 Aparte de los agentes ignífugos ya mencionados, pueden usarse también agentes ignífugos orgánicos o inorgánicos, como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandido o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo

15 polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, grafito expandido y dado el caso poliésteres aromáticos, para dar retardo a la llama de las espumas duras de poliuretano.

Los agentes ignífugos preferidos no exhiben grupos reactivos hacia grupos isocianato. Preferiblemente, los agentes ignífugos son líquidos a temperatura ambiente. Se prefieren particularmente TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK, en particular TCPP.

20 En general, la fracción del agente ignífugo E), es de 10 a 40 % en peso, preferiblemente 15 a 30 % en peso, particularmente preferido 20 a 25 % en peso, referida a los componentes B) a H).

Componente F

A los agentes propelentes F), que son usados para la producción de espumas duras de poliuretano pertenecen preferiblemente agua, ácido fórmico y mezclas de ellos. Estos reaccionan con grupos isocianato, con formación de

25 dióxido de carbono y, en el caso del ácido fórmico, formación de dióxido de carbono y monóxido de carbono. Aparte de ello, pueden usarse agentes propelentes físicos como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. En particular son adecuados líquidos que son inertes frente a los poliisocianatos A) y a presión atmosférica exhiben puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferiblemente por debajo de 50 °C, de modo que se evaporan bajo la influencia de la reacción exotérmica de poliadición. Son ejemplos de tales líquidos usados preferiblemente los alcanos, como

30 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 metilacetona, 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

35 heptafluoropropano. También pueden usarse mezclas mutuas de estos líquidos de bajo punto de ebullición y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Además son adecuados ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que tienen grupos carboxilo.

Preferiblemente como agente propelente no se usa ácido fórmico ni ningún hidrocarburos halogenado. Preferiblemente encuentran aplicación agua, todos los isómeros de pentano, así como mezclas de agua e isómeros

40 de pentano.

Los agentes propelentes son disueltos total o parcialmente en el componente de polioli (es decir B+C+D+E+F+G+H) o son dosificados al componente de polioli mediante un dosificador estático, directamente antes de la formación de espuma. Frecuentemente, el agua o ácido fórmico están presentes total o parcialmente disueltos en el componente de polioli y el agente propelente físico (por ejemplo pentano) y dado el caso el resto de los agentes propelentes

45 químicos, son dosificados "en línea".

Al componente de polioli se añade in situ pentano, eventualmente una parte del agente propelente químico, así como total o parcialmente el catalizador. Las sustancias auxiliares y/o aditivos, como también los agentes ignífugos están presentes ya en la mezcla de polioli.

50 La cantidad usada de agente propelente o bien de la mezcla de agentes propelentes está en 1 a 30 % en peso, preferiblemente 3 a 15 % en peso, particularmente preferido 5 a 10 % en peso, referida en cada caso a la suma de los componentes B) a H).

Si como agente propelente sirve agua, entonces preferiblemente se añade al componente de polioli (B+C+D+E+F+G+H) en una cantidad de 0,2 a 10 % en peso, referida al componente B). La adición de agua puede ocurrir en combinación con el uso de los otros agentes propelentes descritos. Preferiblemente se usa agua en

combinación con pentano.

Componente G

5 Como catalizadores G) para la producción de las espumas duras de poliuretano se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos de los componentes B) a H) que contienen los átomos de hidrógeno reactivos, en particular grupos hidroxilo, con los poliisocianatos A).

De modo conveniente se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, 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-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, dimetilpiperacina, 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-dimetilaminoetoxi) etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, 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 dibutildilaurato de estaño así como en particular mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

20 Como catalizadores entran además en consideración: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, carboxilatos alcalinos así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Preferiblemente se usan 0,001 a 10 partes en peso de catalizador o bien de combinación de catalizadores, referidas (es decir calculadas) a 100 partes en peso del componente B). Existe también la posibilidad de dejar transcurrir las reacciones sin catálisis. En este caso se explota la actividad catalítica de polioles que son iniciados con aminas.

25 Si en la producción de espuma se usa un exceso de poliisocianato, como catalizadores para la reacción mutua de formación de trímeros de los grupos NCO en exceso entran además en consideración: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones amonio o de metales alcalinos, especialmente carboxilatos de metales alcalinos o de amonio, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas de PIR resistentes a la llama, las cuales son usadas preferiblemente en la espuma dura técnica, por ejemplo en la construcción como placas aislantes o elementos de sándwich.

30 En una forma preferida de ejecución de la invención, una parte del componente G) consiste en una sal de carboxilato, especialmente en un carboxilato de metal alcalino.

35 En la literatura especializada, por ejemplo el *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, *Polyurethane*, editorial Carl Hanser Verlag Munich, Viena 1ª, 2ª, y 3ª ediciones 1966, 1983 y 1993, pueden tomarse otros datos de los materiales de partida mencionados y otros.

Componente H

40 A la mezcla de reacción para la producción de las espumas duras de poliuretano pueden añadirse, dado el caso, aún otras sustancias auxiliares y/o aditivos H). Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

45 Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para ayudar en la homogenización de los materiales 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 oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecylbenceno - o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de siloxanoalquileño y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores de celda, como parafina, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para el mejoramiento del efecto emulsificante, de la estructura celular y/o la estabilización de la espuma son adecuados además los acrilatos oligoméricos arriba descritos, con radicales polioxilalquileño y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial son aplicadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso, referidas (es decir calculadas) sobre 100 partes en peso del componente B).

- Se entienden como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo, los materiales de relleno, agentes de refuerzo de por sí conocidos comunes orgánicos e inorgánicos, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento frente a la abrasión en colores para recubrimiento, agentes de revestimiento etc.. En detalle, se mencionan a modo de ejemplo: materiales inorgánicos de relleno como minerales de silicato, por ejemplo silicatos en placas como antigorita, serpentina, hornablenda, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de hierro, sales metálicas, como tiza, sulfato de bario y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibra como wollastonita, fibras metálicas y en particular de vidrio de diferente longitud, que dado el caso pueden estar encoladas. Como agentes de relleno orgánicos entran en consideración por ejemplo: antracita, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertos así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster, sobre la 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 usados individualmente o como mezcla y son añadidos a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes A) a H), en la que sin embargo el contenido en tapices, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores de hasta 80 % en peso, referido al peso de los componentes A) a H).
- Por ejemplo en la literatura especializada y la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, Polyurethanes, partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o bien 1964, o el Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, volumen VII, Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1a y 2a ediciones, 1966 y 1983 se encuentran mayores detalles sobre los otros aditivos y sustancias auxiliares arriba mencionados.
- Otro objetivo de la presente invención es un componente de poliol tiene:
- 10 a 50 % en peso de los polioles de poliéster B),
 0 a 30 % en peso de los otros poliésterpolioles C),
 25 a 55 % en peso de los polioles D) de poliéster,
 10 a 40 % en peso de agente ignífugo E),
 1 a 30 % en peso de agente propelente F),
 0,5 a 10 % en peso de catalizadores G), y
 0 a 20 % en peso, en particular 0,5 a 20 % en peso, de otros aditivos y sustancias auxiliares H),
 en cada caso como se definió previamente y en cada caso referido al peso total de los componentes B) a H), en los que el % en peso totaliza 100 % en peso, en el que la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es inferior a 1,6.
- De modo particularmente preferido el componente de poliol contiene
- 25 a 40 % en peso de los polioles de poliéster B),
 0 % en peso de los otros poliésterpolioles C),
 29 a 45 % en peso de los polioles D) de poliéster,
 15 a 30 % en peso de agente ignífugo E),
 3 a 15 % en peso de agente propelente F),
 0,5 a 10 % en peso de catalizadores G)
 0,5 a 5 % en peso de otras sustancias auxiliares y aditivos H)
- en cada caso como se definió anteriormente y en cada caso referido al peso total de los componentes B) a H), en los que los % en peso suman 100 % en peso, en el que la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es inferior a 1,3.
- La relación en masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es en los componentes de poliol de

acuerdo con la invención preferiblemente mayor a 0,1; en particular mayor a 0,2, preferiblemente mayor a 0,4, particularmente preferido mayor a 0,5 y muy particularmente preferido mayor a 0,6.

5 Para la producción de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención, se mezclan los poliisocianatos A), los polioles B) especiales de poliéster de acuerdo con la invención, dado el caso los otros polioles C) de poliéster, los polieteroles D) y los otros componentes E) a H) en tales cantidades que en la reacción la relación equivalente 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 H), es de 1 a 3,5:1, preferiblemente 1 a 2,5:1, preferiblemente 1,1 a 2,1:1, particularmente preferido 1,2 a 2,0:1, en particular 1,3 a 1,9:1, específicamente 1,4 a 1,8:1 y en especial 1,4 a 1,7:1.

10 La relación molar 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 H) es preferiblemente mayor a 1,0 : 1, preferiblemente mayor a 1,1 : 1 particularmente preferido mayor a 1,2 : 1, en particular mayor a 1,3 : 1 y específicamente mayor a 1,4 : 1.

Mediante los siguientes ejemplos se aclara la invención en más detalle.

Ejemplos

15 Se usaron los siguientes polioles de poliéster (poliesterol 1, poliesterol 3 y poliesterol 5) o bien polioles de polieteréster (poliesterol 2, poliesterol 4, poliesterol 6 y poliesterol 7).

Poliesterol 1 (Comparación): producto de esterificación de ácido tereftálico (34 % molar), ácido oleico (9 % molar), dietilenglicol (40 % molar) y glicerina (17 % molar) con una funcionalidad de hidroxilo de 2,3, un número hidroxilo de 244 mg KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 20 % en peso.

20 Poliesterol 2 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de ácido tereftálico (31 % molar), ácido oleico (8 % molar), dietilenglicol (43 % molar) y un poliéter (18 % molar) a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un número hidroxilo de 546 mg KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de introducción de grupos alcoxilo. Este poliéter fue empleado sin otro procesamiento en la siguiente esterificación. El poliesterol exhibe una funcionalidad de hidroxilo de 2,3, un número hidroxilo de 239 mg KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 15 % en peso.

Poliesterol 3 (comparación): producto de esterificación de anhídrido ftálico (30 % molar), ácido oleico (12 % molar), dietilenglicol (40 % molar) y trimetilolpropano (18 % molar) con una funcionalidad de hidroxilo de 2,2, un número hidroxilo de 249 mg KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 25 % en peso.

30 Poliesterol 4 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de anhídrido ftálico (25 % molar), ácido oleico (15 % molar), dietilenglicol (37 % molar) y un poliéter (23 % molar) a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un número hidroxilo de 610 mg KOH/g, producido en presencia de KOH como catalizador de introducción de grupos alcoxilo con subsiguiente neutralización y separación de la sal de potasio formada. El poliesterol que exhibe una funcionalidad de hidroxilo de 2,2, un número hidroxilo de 244 mg KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 24 % en peso.

35 Poliesterol 5 (comparación): producto de esterificación de ácido tereftálico (35 % molar), ácido oleico (7 % molar), dietilenglicol (40 % molar) y glicerina (18 % molar) con una funcionalidad de hidroxilo de 2,5, un número hidroxilo de 256 mg KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 16 % en peso.

40 Poliesterol 6 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de ácido tereftálico (29 % molar), ácido oleico (10 % molar), dietilenglicol (36 % molar) y un poliéter (25 % molar) a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un número hidroxilo de 535 mg KOH/g, producido en presencia de KOH, catalizador de introducción de grupos alcoxilo con subsiguiente neutralización y separación de la sal de potasio formada. El poliesterol exhibe una funcionalidad de hidroxilo de 2,5, un número hidroxilo de 245 mg KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 15 % en peso.

45 Poliesterol 7 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de ácido tereftálico (29 % molar), ácido oleico (10 % molar), dietilenglicol (36 % molar) y un poliéter (25 % molar) a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un número hidroxilo de 540 mg de KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de introducción de grupos alcoxilo. Este poliéter fue usado sin otro procesamiento en la subsiguiente esterificación. El poliesterol exhibe una funcionalidad de hidroxilo de 2,5, un número hidroxilo de 246 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 15 % en peso.

50 Determinación de dureza y fragilidad de la espuma dura de poliuretano

La dureza fue determinada con la prueba del perno. Para ello se hundió en el hongo de espuma formado, por 2,5; 3; 4; 5; 6 y 7 minutos después de la mezcla de los componentes de la espuma de poliuretano en una tarrina de

ES 2 570 353 T3

poliestireno, un perno de acero con un casquete esférico de 10 mm de radio con una máquina de prueba de tracción/presión de 10 mm de profundidad. La fuerza máxima requerida para ello en N es una medida de la dureza de la espuma.

- 5 Como medida de la fragilidad de la espuma dura de poliisocianurato, se determinó el instante en el cual en la prueba del perno, la superficie de la espuma dura exhibía zonas visibles de ruptura (ruptura en la prueba del perno). Además se determinó de manera subjetiva la fragilidad directamente después de la formación de espuma mediante compresión de la espuma (fragilidad subjetiva) y se evaluó según un sistema de notas de 1 a 6. 1 significa que la espuma es escasamente frágil, 6 significa que la espuma exhibe una elevada fragilidad.

Determinación de la reactividad propia del sistema de poliuretano

- 10 Mediante variación de la concentración de catalizador del poliuretano, se ajustaron los sistemas de poliuretano descritos a continuación, a un tiempo uniforme de curado. Si para un sistema se requería una baja concentración de catalizador, esto significaba que el sistema exhibía una elevada reactividad propia.

Determinación de la exactitud dimensional

- 15 Para la determinación de la exactitud dimensional, se determina el espesor del elemento después de la formación de espuma. Para esto se produce un elemento en sándwich con una lámina de aluminio de 0,05 mm de espesor como material de cobertura en el método de la doble banda y 5 minutos después de la producción, se determina el espesor del elemento en el centro del mismo. Cuanto más cercano es el espesor del elemento así determinado al espesor ajustado del elemento (en el caso presente 170 mm), tanto mejor es la exactitud dimensional.

Ejemplos 1 y 2 así como Ejemplos de comparación 1 y 2

- 20 Producción de Espumas duras de poliuretano (Variante 1)

Se produjo la espuma con los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato, junto con el agente propelente, catalizadores y todos los otros aditivos, en una relación constante de mezcla de componente de polioliol a isocianato de 100 : 180.

Componente de polioliol:

- 25 30 partes en peso de polieterol según los ejemplos o bien ejemplos de comparación;
- 36,5 partes en peso de polieterol con un número OH de 490 mg de KOH/g, producido mediante poliadición de óxido de propileno en una mezcla de sacarosa/glicerina como molécula iniciadora, y una funcionalidad promedio de 4,3;
- 6 partes en peso de polieterol de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un número hidroxilo de 190 mg de KOH/g;

- 30 25 partes en peso de agente ignífugo triscloroisopropilfosfato (TCPP); y

2,5 partes en peso de estabilizante Niox Silicone L6635 (estabilizante que contiene silicona) de la compañía Momentive, así como

Aditivos en el componente de polioliol:

- 5,5 partes en peso de pentano S 80:20 (consistente en 80 % en peso de n-pentano y 20 % en peso de iso-pentano)
- 35 aproximadamente 2,2 partes en peso de agua; y
- 1,0 parte en peso de solución de acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol).

Además dimetilciclohexilamina (DMCHA), a continuación también denominado catalizador 1, para ajustar el tiempo de curado.

Componente de isocianato:

- 40 180 Partes en peso de Lupranat® M50 (metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI) de BASF SE, con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa*s a 25 °C)

Se mezclaron los componentes de manera intensa por medio de un agitador de laboratorio. Al respecto, se ajustó a 41 +/- 1 g/L la densidad aparente, para un contenido constante de pentano de 5,5 partes, por variación del contenido de agua. Además, se ajustó el tiempo de curado a 45 +/- 1 s mediante variación de la fracción de dimetilciclohexilamina (DMCHA) (catalizador 1).

- 45

En la tabla 1 se resumen los resultados.

Tabla 1:

	Poliesterol 1 (Comparación)	Poliesterol 2	Poliesterol 3 (Comparación)	Poliesterol 4
Curado				
2,5 min	45	47	44	47
3 min	59	58	57	59
4 min	84	83	80	81
Suma (2,5; 3 y 4 min)	188	188	181	187
Fragilidad (subjetiva)	4,5	3	3,5	3
Ruptura en la prueba de perno	6 min	Ninguna ruptura	7 min	Ninguna ruptura
Catalizador 1	1,6	1,4	1,6	1,5

5 Al respecto, se reconoce claramente que los poliols de poliéster 2 y 4 de acuerdo con la invención, reducen la fragilidad del material aislante y elevan la reactividad propia del sistema, sin tener un efecto negativo sobre el curado de la espuma.

Ejemplos 3 y 4 así como ejemplo de comparación 3

Producción de espumas duras de poliuretano (variante 2)

10 Se produjo espuma con los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato, junto con los agentes propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos, en una relación constante de mezcla de componente de polioli a isocianato de 100 : 160.

Componente de polioli:

30 partes en peso de poliesterol según los ejemplos o ejemplos de comparación;

15 37 partes en peso de polieterol con un número OH de 490 mg de KOH/g, producido mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla de sacarosa/glicerina como molécula iniciadora y una funcionalidad promedio de 4,3;

6 partes en peso de polieterol de etilenglicol etoxilado con funcionalidad de hidroxilo de 2 y un número hidroxilo de 190 mg de KOH/g;

25 partes en peso de agente ignífugo triscloroisopropilfosfato (TCPP); y

20 2 partes en peso de estabilizante Niox Silicone L6635 (estabilizante que contiene silicona) de la compañía Momentive; así como

aditivos en el componente de polioli:

5,5 partes en peso de pentano S 80:20;

aproximadamente 1,8 partes en peso de agua; y

1,2 partes en peso de solución de acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol).

ES 2 570 353 T3

Además aproximadamente 0,9 partes en peso de dimetilciclohexilamina (DMCHA), para ajustar el tiempo de curado.

Componente de isocianato:

160 partes en peso de Lupranat® M50

5 Se produjeron elementos de sándwich con un espesor de 170 mm, según el método de la doble banda. Al respecto, se ajustó la densidad aparente a 38 +/- 1 g/L, a un contenido constante de pentano de 5,5 partes, mediante variación del contenido de agua. Además, se ajustó el tiempo de curado a 35 +/- 1 s, mediante variación de la proporción de dimetilciclohexilamina.

En la tabla 2 se resumen los resultados.

10 Tabla 2: Resultados de los ensayos para la producción de elementos de sándwich con un espesor de 170 mm según el método de la doble banda.

Poliol de poliéster:	Poliesterol (Comparación) 5	Poliesterol 6	Poliesterol 7
Espesor del elemento después de formación de espuma	186 mm	180 mm	180 mm

Se reconoce claramente que los polioles de poliéster 6 y 7 de acuerdo con la invención, mejoran la exactitud dimensional de la espuma de poliuretano.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato que comprende la reacción de
- A) por lo menos un poliisocianato,
- 5 B) por lo menos un poliol de polieteréster, obtenible mediante esterificación de
- b1) 10 a 70 % molar de una composición de ácidos dicarboxílicos, que contiene
- b11) 50 a 100 % molar, referido a la composición de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,
- 10 b12) 0 a 50 % molar, referido a la composición de ácidos dicarboxílicos b1), de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,
- b2) 2 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos o derivados de ácidos grasos,
- b3) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,
- 15 b4) 2 a 50 % molar de un poliol de poliéter con una funcionalidad mayor o igual a 2, producido mediante introducción de grupo alcoxilo en un poliol con una funcionalidad mayor a 2,
- referidos en cada caso la cantidad total de los componentes b1) a b4), en el que los componentes b1) a b4) suman 100 % molar,
- C) dado el caso otros polioles de poliéster, que se diferencian de los del componente B),
- D) polioles de poliéter,
- 20 E) dado el caso agentes ignífugos,
- F) uno o varios agentes propelentes,
- G) catalizadores, y
- H) dado el caso otras sustancias auxiliares o aditivos,
- 25 en la que la relación en masa de la suma de los componentes B) y dado el caso C) al componente D) es inferior a 1,6.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es mayor a 0,1.
3. Método según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la fracción de los polioles de polieteréster B) en la cantidad total de los polioles B) de poliéster y C) es de por lo menos 25 % en peso.
- 30 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque no reaccionan otros polioles C) de poliéster.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) exhibe una funcionalidad de > 2 .
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) es producido mediante introducción de grupos alcoxilo en un poliol, elegido de entre el grupo consistente en sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas.
- 35 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polieteralcohol b4) es producido mediante introducción de grupos alcoxilo, con óxido de etileno.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) es producido mediante introducción de grupos alcoxilo con óxido de etileno, en presencia de un catalizador de amina para introducción de grupos alcoxilo.
- 40 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el componente b11) contiene uno o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en ácido tereftálico, dimetiltereftalato, polietilentereftalato, ácido

ftálico, anhídrido ftálico y ácido isoftálico.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la composición de ácidos dicarboxílicos b1) no contiene ácidos dicarboxílicos b12) alifáticos.

5 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el ácido graso o derivado de ácido graso b2) es elegido de entre el grupo consistente en ácido oleico y metiléster de ácido oleico.

12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los dioles b3) alifáticos o cicloalifáticos son elegidos 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 los mismos.

10 13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el componente de polieterol D) consiste en una mezcla de polieterol, en la cual una parte del componente de polieterol D) fue producida a base de óxido de propileno (componente de polieterol D1) y la parte restante del componente de polieterol D) fue producida a base de óxido de etileno (componente de polieterol D2).

15 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el componente de polieterol D1) exhibe una funcionalidad promedio de OH mayor a 3, preferiblemente mayor a 3,5, particularmente preferido mayor a 4 y un número OH mayor a 300 mg de KOH/g preferiblemente mayor a 350 mg de KOH/g, particularmente preferido mayor a 400 mg de KOH/g y especialmente mayor a 450 mg de KOH/g.

20 15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el componente de polieterol D1) exhibe una funcionalidad promedio de OH inferior a 6, preferiblemente inferior a 5,5, particularmente preferido inferior a 5 y un número OH inferior a 600 mg de KOH/g preferiblemente inferior a 550 mg de KOH/g, particularmente preferido inferior a 500 mg de KOH/g.

16. Espuma dura de poliuretano o espuma dura de poliisocianurato, obtenible según el método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.

25 17. Uso de las espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato según la reivindicación 16, para la producción de elementos de sándwich con capas de cobertura rígidas o flexibles.

18. Componente de polioliol que contiene

10 a 50 % en peso de los polioles B) de poliéster,

0 a 30 % en peso de los otros polioles C) de poliéster,

25 a 55 % en peso de los polioles D) de poliéter,

30 10 a 40 % en peso de agente ignífugo E),

1 a 30 % en peso de agente propelente F),

0,5 a 10 % en peso de catalizadores G), y

0 a 20 % en peso de otras sustancias auxiliares y aditivos H),

35 los componentes B) a H) son como se definió en las reivindicaciones 1 a 15 y en cada caso están referidos al peso total de los componentes B) a H), en los que el % en peso totaliza 100 % en peso, y en los que la relación en masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es inferior a 1,6.