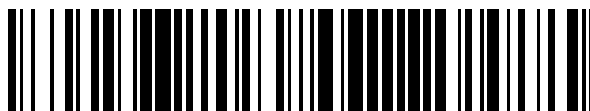


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 817**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08K 5/5333 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013 E 13725672 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2855551**

54 Título: **Método para producir espumas rígidas de poliuretano**

30 Prioridad:

30.05.2012 EP 12169980

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

10.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FABISIAK, ROLAND;
KAMPF, GUNNAR;
SCHÖN, LARS y
JACOBMEIER, OLAF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 573 817 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 producir espumas rígidas de poliuretano

5 La presente invención se refiere a un método para producir espumas rígidas de poliuretano. Además, la presente invención se refiere a las espumas rígidas mismas obtenidas de esta manera así como a su utilización para producir elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles. Además, la presente invención se refiere al componente de polioliol utilizado para la producción de las espumas rígidas de poliuretano.

10 La producción de espumas rígidas de poliuretano mediante la reacción de di- o poliisocianatos orgánicos o modificados orgánicos con compuestos de alto peso molecular, que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, especialmente con poliéterpolioliol provenientes de la polimerización de óxido de alquileno o poliésterpolioliol provenientes de la polimerización por condensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación, propelentes y otros agentes auxiliares y aditivos ya se conoce y está descrita en numerosas publicaciones de patente y bibliografía. La producción de espumas rígidas de poliuretano se describe, por ejemplo, en la WO 2007/025888.

15 La WO 2007/025888 A1 divulga la producción de espumas rígidas de poliisocianurato en la cual el componente polioliol contiene poliésterpolioliol y poliéter-polioliol, así como TCPP en calidad de agente ignífugo; no se divulga la utilización de poliéter-poliéster-polioliol y una mezcla de agentes ignífugos.

20 Las espumas rígidas de poliuretano con frecuencia muestran una alta fragilidad que al cortar la espuma se expresa en un fuerte desarrollo de polvo y alta sensibilidad en la espuma. Durante el corte de la espuma, ante todo en elementos compuestos con capas de cubierta metálicas y un núcleo de espuma de poliisocianurato, esto puede conducir a la formación de grietas en la espuma. En proporciones más alta de mezcla, aumenta la fragilidad de las espumas de poliisocianurato (espumas PIR) y con esto la tendencia a la formación de grietas.

25 Una desventaja adicional de los poliésterpolioliol a base de ácidos carboxílicos aromáticos o sus derivados tales como ácido tereftálico o anhídrido de ácido ftálico con frecuencia hace que la alta viscosidad de los poliésterpolioliol se vuelva notable de modo negativo ya que por esto se dificulta ostensiblemente la mezcla con el componente de isocianato.

Además, en determinados sistemas para producir espumas rígidas de PU, por ejemplo cuando se usa glicerina como componente poliéster alcohólico de alta funcionalidad, surgen problemas con una estabilidad dimensional insatisfactoria, es decir que el producto de espuma se distorsiona ostensiblemente después de desmoldarse o después de la línea de presión al procesar de acuerdo con el método de doble cinta.

30 El problema del comportamiento de las espumas rígidas de PU en caso de incendio tampoco se ha resuelto hasta ahora de manera satisfactoria para todos los sistemas. Por ejemplo, al utilizar trimetilolpropano (TMP) como componente poliéster alcohólico de alta funcionalidad, en caso de incendio puede formarse un compuesto tóxico.

35 Un problema general en la producción de espumas rígidas es la formación de defectos superficiales, en particular en el área limítrofe con capas exteriores metálicas. Estos defectos de la superficie de la espuma causan la formación de una superficie metálica irregular en los elementos sándwich y por lo tanto, con frecuencia, conducen a la inaceptabilidad visual del producto. Un mejoramiento de la superficie de la espuma disminuye en la frecuencia de aparición de tales defectos superficiales y de esta manera conduce a un mejoramiento óptico de la superficie de los elementos sándwich.

40 Además, por lo general es deseable proporcionar sistemas con una reactividad propia tan alta como sea posible a fin de minimizar la utilización de catalizadores.

Es objeto de la invención proporcionar un componente polioliol que presente una alta reactividad propia. Además es objeto de la invención proporcionar espumas rígidas de PU de baja fragilidad que no tiendan a formar grietas al cortar los elementos compuestos. Además, las espumas rígidas de PU deben mostrar mejores características de curado.

45 Los componentes utilizados y las mezclas producidas a partir de estos deben tener además una baja viscosidad a fin de que puedan dosificarse y mezclarse fácilmente en la producción de espumas rígidas de PU. La solubilidad de los agentes propelentes, por ejemplo del pentano, en el componente polioliol también debe ser tan buena como sea posible.

50 Además, un objeto de la invención es mejorar la estabilidad dimensional de las espumas rígidas de PU. La formación de compuestos tóxicos en caso de incendio debe ser tan baja como sea posible. Además debe disminuirse la formación de defectos superficiales.

El objeto se logra mediante un método para producir espuma rígida de poliuretano haciendo reaccionar

- A) uno o varios poliisocianatos orgánicos,
B) uno o varios poliéster-poliolios,
C) opcionalmente uno o varios poliéter-poliolios,
D) una mezcla de agentes ignífugos,
5 E) otros agentes auxiliares o aditivos,
F) uno o varios propelentes, así como
G) catalizadores,
caracterizado porque la mezcla de agentes ignífugos D) contiene
- 10 d1) 10 hasta 90 % en peso, respecto de la cantidad de la mezcla de agentes ignífugos, de un agente ignífugo con un punto de ebullición de menos de o igual a 220 °C, y
d2) 10 hasta 90 % en peso, respecto de la cantidad de la mezcla de agentes ignífugos, de un agente ignífugo que contiene fósforo con un punto de ebullición por encima de 220 °C,
donde la suma de los componentes d1) y d2) es de 100 % en peso y el poliéster-poliol B) contiene al menos un poliéter-éster-poliol que contiene el producto de esterificación de b1) 10 hasta 70 % molar de una composición de
15 ácidos dicarboxílicos que contienen b11) 50 hasta 100 % molar, respecto de la composición de ácido dicarboxílico, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,
b12) 0 hasta 50 % molar, respecto de la composición de ácidos dicarboxílicos b1), de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,
b2) 2 hasta 30 % molar de uno o varios ácidos grasos o derivados de ácidos grasos,
20 b3) 10 hasta 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 hasta 18 átomos de C o alcoxilados de los mismos,
b4) 2 hasta 50 % molar de un poliéterpolioliol con una funcionalidad mayor o igual a 2, producido mediante alcoxilación de un polioliol con una funcionalidad mayor o igual a 2, cada caso respecto de la cantidad total de los componentes b1) hasta b4), en cuyo caso los componentes b1) hasta b4) suman 100 % molar.
- 25 Además, es objeto de la presente invención un componente polioliol que contiene los componentes B) a G), previamente mencionados. En general, la relación de masa del componente poliéster polioliol B) al componente poliéter-polioliol C) es de al menos 1.
- Otros objetos de la presente invención son espumas rígidas de poliuretano que pueden obtenerse de acuerdo con el
30 método según la invención, así como su utilización para producir elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles. Por espumas rígidas de poliuretano también se entienden espumas rígidas de poliisocianurato. Éstas representan espumas rígidas de poliuretano especiales.
- La invención se explicará a continuación con mayor detalle.
- Componente B
- 35 En el contexto de la presente divulgación, los términos "poliésterpolioliol" y "poliesterol" son sinónimos, asimismo los términos "poliéter-polioliol" y "polieterol".
- Poliésterpolioliolios adecuados B) pueden producirse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 hasta 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos o mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono.
- 40 Como ácidos dicarboxílicos se consideran principalmente: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. También se utilizan derivados de estos ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, tereftalato de dimetilo. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o también en mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden usarse los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico como,
45 por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido

dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se utilizan preferentemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se utilizan preferentemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, en proporciones de cantidad de, por ejemplo, 20 hasta 35 : 35 hasta 50 : 20 hasta 32 partes en peso, y principalmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes dihidricos y polihídricos, principalmente dioles, son: etandiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Preferiblemente se utilizan etandiol, dietilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, principalmente mezclas de 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol y 1,6-hexandiol. También pueden utilizarse poliésterpolioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico.

Para producir los otros poliésterpolioles B) también se toman en consideración materias primas a base de materiales biológicos y/o sus derivados tales como, por ejemplo, aceite de ricino, ácidos polihidroxi-grasos, ácidos ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de Rosa silvestre, aceite de cártamo, 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 vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

El componente poliéster B) contiene al menos un poliésterésterpoliol que contiene el producto de esterificación de

b1) 10 hasta 70 % molar de una composición de ácidos dicarboxílicos que contiene

b11) 50 hasta 100 % molar, respecto de la composición de ácidos carboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,

b12) 0 hasta 50 % molar, respecto de la composición de ácidos dicarboxílicos b1), de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,

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

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

b4) 2 hasta 50 % molar de un poliéter-poliol con una funcionalidad mayor o igual a 2, preparado mediante alcoxilación de un poliol con una funcionalidad mayor o igual a 2,

cada caso respecto de la cantidad total de los componentes b1) hasta b4), en cuyo caso los componentes b1) hasta b4) suman 100 % molar.

El componente b11) contiene preferiblemente al menos un compuesto que se selecciona del grupo consistente en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico (PSA) y ácido isoftálico. El componente b11) contiene de manera particularmente preferida al menos un compuesto del grupo consistente en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET) y anhídrido de ácido ftálico (PSA). De manera muy particularmente preferida, el componente b11) contiene anhídrido de ácido ftálico, tereftalato de dimetilo, ácido tereftálico o mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados del componente b11) se seleccionan de manera particularmente preferida de los ácidos dicarboxílicos aromáticos o de los derivados de los ácidos dicarboxílicos, ya mencionados, y en especial del ácido tereftálico y/o del tereftalato de dimetilo (DMT). El ácido tereftálico y/o DMT en el componente b11) conduce a poliésterésterpolioles B) con propiedades ignífugas das particularmente buenas.

En términos generales, los ácidos dicarboxílicos alifáticos o sus derivados (componente b12)) están contenidos en 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 hasta 10 % molar en la composición de ácidos dicarboxílicos b1). De manera particularmente preferida, la composición de ácidos dicarboxílicos b1) no contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos y, por lo tanto, se compone 100% molar de uno o de varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados, en cuyo caso se prefieren los mencionados previamente. Derivados adecuados son, en términos generales, los ésteres, preferiblemente los ésteres alquílicos de C_{1-6} , principalmente los ésteres de metilo de los ácidos carboxílicos.

Preferentemente se usa el componente b2) en cantidades de 3 hasta 20 % molar, particularmente preferible 5 hasta 18 % molar.

Preferentemente se emplea el componente b3) en cantidades de 20 hasta 60 % molar, preferiblemente de 25 hasta 55 % molar, particularmente preferible de 30 hasta 45 %.

Preferentemente el componente b4) se emplea en cantidades de 2 hasta 40 % molar, preferiblemente de 8 hasta 35 % molar, particularmente preferible de 15 hasta 25 % molar.

- 5 En una modalidad preferida de la presente invención, el catalizador de amina para preparar el componente b4) se selecciona del grupo que contiene dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de los mismos; particularmente se prefiere imidazol.

- 10 En una modalidad de la invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) consiste en un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos, uno o varios ésteres de glicerina de ácidos grasos o en mezclas de ácidos grasos y/o uno o varios monoésteres de ácidos grasos tales como, por ejemplo, biodiesel o ésteres metílico de ácidos grasos; el componente b2) se compone preferiblemente de un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos y/o uno o varios monoésteres de ácido graso; El componente b2) se compone específicamente de un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos y/o de biodiesel; y el componente b2) está compuesto especialmente de un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos.

- 15 En una modalidad preferida de la invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se selecciona del grupo compuesto por aceite de ricino, ácidos polihidroxi-grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla 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 albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de olivas, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cártamo, aceite de nuez, sebo animal como, por ejemplo, sebo de res, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácido graso a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.
- 20
- 25

- 30 En una modalidad preferida adicional de la presente invención, el ácido graso o derivados de ácido graso b2) es ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo, particularmente preferible ácido oleico, aceite de soja, aceite de colza o sebo de res y especialmente ácido oleico. El ácido graso o el derivado de ácido graso mejoran, entre otras, la solubilidad del propelente al producir espumas de poliuretano. De manera muy particularmente preferida, el componente b2) no comprende triglicérido, principalmente no contiene aceite o grasa. Como ya se describió antes, la glicerina que se libera por la esterificación o transesterificación del triglicérido empeora la estabilidad dimensional de la espuma rígida. Los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos preferidos en el contexto del componente b2) son, por lo tanto, los ácidos grasos mismos así como monoésteres de alquilo de ácidos grasos o monoésteres de alquilo de mezclas de ácido graso, principalmente los mismos ácidos grasos y/o biodiesel.

- 35 Preferentemente, el diol alifático o cicloalifáticos b3) se selecciona del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol y 3-metil-1,5-pentandiol y alcoxilados de los mismos. De modo particularmente preferido, el diol b3) es monoetilenglicol o dietilenglicol, principalmente dietilenglicol.

- 40 Preferentemente se emplea un poliéter-poliol b4) con una funcionalidad mayor que 2, el cual haya sido preparado por alcoxilación de un poliol con una funcionalidad mayor o igual a 3.

En términos generales, el poliéter-poliol b4) tiene una funcionalidad mayor que 2. Preferiblemente tiene una funcionalidad mayor que o igual a 2,7, principalmente mayor que o igual a 2,9. Por lo general tiene una funcionalidad menor que o igual a 6, preferiblemente menor que o igual a 5, particularmente preferible menor que o igual a 4.

- 45 En una modalidad de la presente invención el poliéter-poliol b4) puede obtenerse mediante reacción de un poliol con una funcionalidad de más de 2 con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno.

- 50 En otra modalidad preferida, el poliéter-poliol b4) puede obtenerse mediante alcoxilación, preferentemente etoxilación, de un poliol, seleccionado del grupo que consiste en sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas, particularmente preferible de un poliol seleccionado del grupo consistente en trimetilolpropano y glicerina.

En una modalidad particularmente preferida, el poliéter-poliol b4) puede obtenerse mediante alcoxilación con óxido de etileno lo cual conduce a espuma rígida de poliuretano con propiedades ignífugas mejoradas.

En una modalidad particularmente preferida de la presente invención, el componente b4) se produce mediante polimerización aniónica de óxido de propileno o de óxido de etileno, preferiblemente de óxido de etileno, en

5 presencia de catalizadores de alcoxilación tales como hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o de potasio, o alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de amina para alcoxilación, tales como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de los mismos, utilizando al menos una molécula iniciadora. Catalizadores de alcoxilación preferidos son en este caso KOH y catalizadores de amina para alcoxilación. Puesto que al utilizar KOH como catalizador de alcoxilación primero tiene que neutralizarse el poliéter y tiene que separarse las sales de potasio resultante, antes de poder emplear el poliéter como componente b4) en la esterificación, se prefiere el uso de catalizadores de amina para alcoxilación. Los catalizadores de amina preferidos para alcoxilación son seleccionados del grupo que contiene dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de los mismos; particularmente se prefiere imidazol.

10 En una modalidad especial de la invención, el poliéter-poliol b4) se compone del producto de reacción de glicerina con óxido de etileno y/o con óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. De esta manera se obtiene una estabilidad particularmente alta durante el almacenamiento del componente B.

15 En otra modalidad especial de la invención, el poliéter-poliol b4) está compuesto del producto de la reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/o con óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. De esta manera también resulta una estabilidad particularmente alta, mejorada durante el almacenamiento del componente B).

Preferentemente, el poliéter-poliol b4) tiene un índice de OH en el intervalo de 150 hasta 1250 mg KOH/g, preferiblemente 300 hasta 950 mg KOH/g, particularmente preferible 500 hasta 800 mg KOH/g.

20 En otra modalidad preferida, por kg del componente B) se emplean al menos 200 mmol, particularmente preferible al menos 400 mmol, principalmente preferible al menos 600 mmol, especialmente preferible al menos 800 mmol, en casos especiales al menos 1000 mmol del componente b4).

25 En una modalidad particularmente preferida de la invención, el poliéter-poliol b4) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en cuyo caso el índice de OH del poliéter-poliol b4) se encuentra en el intervalo de 500 hasta 800 mg KOH/g, preferiblemente de 500 hasta 650 mg KOH/g, y se utiliza imidazol como catalizador de alcoxilación.

30 En una modalidad principalmente preferida de la invención, el poliéter-poliol b4) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en cuyo caso el índice de OH del poliéter-poliol b4) se encuentra en el intervalo de 500 hasta 800 mg KOH/g, preferiblemente de 500 hasta 650 mg KOH/g, y se utiliza imidazol como catalizador de alcoxilación, y el diol alifático o cicloalifático b3) es dietilenglicol y ácido graso o el derivado de ácido graso b2) es ácido oleico.

35 El poliéterésterpoliolo B) tiene preferiblemente una funcionalidad media ponderada numérica mayor que o igual a 2, preferiblemente mayor que 2, particularmente preferible mayor que 2,2 y principalmente de más de 2,3, lo cual conduce a una densidad superior de reticulación del poliuretano producido con el mismo y por lo tanto a mejores propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano.

40 Para producir los poliéterésterpoliololes B) pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos y/o sus derivados y alcoholes polihídricos sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno en el material fundido a temperaturas de 150 hasta 280°C, preferentemente 180 hasta 260°C, opcionalmente a presión reducida, hasta el índice de ácido deseado, el cual es ventajosamente menor que 10, preferentemente menor que 2. De acuerdo con una modalidad preferida, la mezcla de esterificación es policondensada a las temperaturas ya mencionadas hasta un número ácido de 80 hasta 20, preferentemente 40 hasta 20, a presión normal y a continuación a una presión de menos de 500 mbar, preferentemente 40 hasta 400 mbar. Como catalizadores de esterificación se toman en consideración, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metales o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también puede realizarse en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o cloro benceno, para la destilación azeotrópica del agua de condensación.

45 Para producir poliéterésterpoliololes son policondensados los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados y alcoholes polihídricos, ventajosamente en proporción molar de 1 : 1 hasta 2,2, preferentemente 1 : 1,05 hasta 2,1 y particularmente preferible 1 : 1,1 hasta 2,0.

50 Los poliéterésterpoliololes obtenidos tienen en términos generales un peso molecular promedio numérico de 300 hasta 3000, preferentemente 400 hasta 1000 y principalmente 450 hasta 800.

55 En general, la fracción de los poliésterpoliololes B) es de al menos 10 % en peso, preferiblemente de al menos 20% en peso, particularmente preferible de al menos 40 % en peso y en casos especiales de al menos 50 % en peso, respecto de la suma de los componentes B) hasta G).

Para producir las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con el método de la invención, además de los poliésterpolioles (poliésterésterpolioles) especiales ya descritos, los cuales se utilizan en componentes de construcción conocidos per se, en particular debe describirse lo siguiente acerca de éstos.

- 5 Además de los poliésterésterpolioles pueden estar contenidos otros poliésterpolioles. En general, la relación de masa de los poliésterésterpolioles a los otros poliésterpolioles es de al menos 0,1, preferiblemente de al menos 0,25, particularmente preferible de al menos 0,5 y principalmente de al menos 0,8. En una modalidad principalmente preferida, se utilizan exclusivamente como componente B) los poliésterésterpolioles de los componentes b1) hasta b4).

Componente A

- 10 En el contexto de la presente invención, por un poliisocianato se entiende un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula; es decir que la funcionalidad es de al menos 2. En tanto los poliisocianatos utilizados, o una mezcla de varios poliisocianatos, no tengan funcionalidad uniforme, entonces el valor medio ponderado de la funcionalidad del componente A) es de al menos 2.

- 15 Como poliisocianatos A) se toman en consideración los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente los aromáticos, conocidos *per se*. Los isocianatos polifuncionales de este tipo ya son conocidos o pueden prepararse según métodos ya conocidos. Los isocianatos polifuncionales también pueden utilizarse principalmente como mezclas, de modo que el componente A) contiene diferentes isocianatos polifuncionales en este caso. Isocianatos polifuncionales que se toman en consideración como poliisocianatos tienen dos (en lo sucesivo llamados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

- 20 En particular pueden mencionarse principalmente: diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el residuo alquileo, tales como diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el residuo alquileo, tales como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5- diisocianato de 2-etilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano así como mezclas cualesquiera de estos isómeros, 1-isocianato-
25 3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotolueno así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente poliisocianatos aromáticos tales como 2,4- y 2,6-
30 diisocianato de tolueno y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno.

- Principalmente son adecuados 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatos de difenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatos de naftaleno (NDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-
35 difeniletano y/o diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5- diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-
diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -
2,6-ciclohexano y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicitlohexilmetano.

- 40 Con frecuencia también se usan poliisocianatos modificados, es decir productos que se obtienen mediante la reacción química de poliisocianatos orgánicos y que tienen al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. Principalmente pueden mencionarse poliisocianatos que contienen grupos de éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Particularmente se prefieren las siguientes modalidades como poliisocianatos del componente A):

- 45 i) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de tolueno (TDI), principalmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;

- ii) isocianatos polifuncional es a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), principalmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, el cual también se denomina isocianato de polifenilpolimetileno, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano ya mencionados, o MDI crudo, el cual se genera durante la producción de MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular
50 previamente mencionados;

iii) Mezclas de al menos un isocianato aromático según la modalidad i) y al menos un isocianato aromáticos según la modalidad ii).

Como poliisocianato muy particularmente se prefiere diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (en lo sucesivo llamado MDI polimérico) es una mezcla de MDI de dos núcleos y productos

de condensación oligoméricos y, por lo tanto, derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los poliisocianatos también pueden estar compuestos preferiblemente de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

5 MDI polimérico contiene, además de MDI de dos núcleos, uno o varios productos de condensación de varios núcleos del MDI con una funcionalidad de más de 2, principalmente 3, 4 o 5. MDI polimérico es conocido y con frecuencia se denomina isocianato de polifenilpolimetileno o también MDI oligomérico. El MDI polimérico habitualmente está compuesto de una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Habitualmente se emplea MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.

10 La funcionalidad (media) de un poliisocianato que contiene MDI polimérico puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 5, principalmente de 2,3 hasta 4, principalmente de 2,4 hasta 3,5. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es MDI crudo que se obtiene como producto intermedio al producir MDI.

Se conocen isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI y son vendidos, por ejemplo, por BASF Polyurethanes GmbH bajo el nombre de Lupranat®.

15 La funcionalidad del componente A) es preferentemente de todos, particularmente preferible de al menos 2,2 y principalmente de al menos 2,4. La funcionalidad del componente A) es preferiblemente de 2,2 hasta 4 y particularmente preferible de 2,4 hasta 3.

20 El contenido de grupos isocianatos del componente A) es preferentemente de 5 hasta 10 mmol/g, particularmente preferible de 6 hasta 9 mmol/g, principalmente de 7 hasta 8,5 mmol/g. El experto en la materia conoce que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el llamado peso equivalente en g/equivalente son recíprocos entre sí. El contenido de grupos isocianato en mmol/g se deduce del contenido en % en peso según la ASTM D-5155-96 A.

25 En una modalidad particularmente preferida, el componente A) está compuesto al menos de un isocianato polifuncional seleccionado de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'- difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de esta modalidad preferida, el componente (a1) contiene de manera particularmente preferida diisocianato de difenilmetano oligomérico, el llamado "MDI polimérico", y tiene una funcionalidad de 2,4.

La viscosidad del componente A) utilizado puede variar en un intervalo amplio. El componente A) tiene preferiblemente una viscosidad de 100 hasta 3000 mPa·s, particularmente preferible de 200 hasta 2500 mPa·s.

Componente C

30 También pueden usarse conjuntamente poliéterpolioles C) que pueden obtenerse según métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o de varios óxidos de alquileo con 2 hasta 4 átomos de carbono con hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o de potasio, alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio o catalizadores de amina para alcoxilación tales como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y/o derivados de imidazol, utilizando al menos una
35 molécula iniciadora que contiene 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 átomos de hidrógeno enlazados, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio, fluoruro y eterato de boro o tierra de batán.

40 Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alterna uno después de otro o como mezclas. Óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno; particularmente se prefiere óxido de etileno.

45 Como moléculas iniciadores se toman en consideración a manera de ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente N-mono-, N,N- y N,N'-di-alkilsustituidas con 1 hasta 4 átomos de carbono en el residuo alquileo, tal como opcionalmente etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, mono- y dialkilsustituidas. Particularmente se prefieren las aminas diprimarias mencionadas, por ejemplo etilendiamina.

50 Como moléculas iniciadores también pueden tomarse en consideración: 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 amoniaco.

Preferentemente se utilizan alcoholes bi- o polihídricos tales como etandiol, 1,2- y 1,3- propandiol, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

Los poliéterpolioles C), preferentemente polioxipropileno y polioxietileno, particularmente preferible los polioxietileno, tienen una funcionalidad preferiblemente de 2 hasta 6, particularmente preferible de 2 hasta 4, principalmente de 2 hasta 3 y en casos especiales 2 y pesos moleculares medios numéricos de 150 hasta 3000 g/mol, preferentemente 200 hasta 2000 g/mol y principalmente 250 hasta 1000 g/mol.

- 5 En una modalidad preferida de la invención se utiliza conjuntamente un diol alcoxilado, preferiblemente un diol etoxilado, por ejemplo etilenglicol etoxilado, en calidad de poliéter-poliol C); preferiblemente es polietilenglicol.

En una modalidad especial de la invención, el componente poliéterol C) se compone exclusivamente de polietilenglicol, preferiblemente con un peso molecular promedio numérico de 250 hasta 1000 g/mol.

- 10 En términos generales, el contenido del poliéter-poliol C) es de 0 hasta 11 % en peso, preferiblemente de 2 hasta 9 % en peso, particularmente preferible de 4 hasta 8 % en peso, respecto de la suma de los componentes B) hasta G).

En términos generales, siempre que esté presente el componente C), la relación de masa del componente B) al componente C) es de al menos 1, preferentemente 3, particularmente preferible de 4, principalmente de 5 y especialmente preferible de 7.

- 15 En términos generales, además siempre que esté presente el componente C), la relación de masa del componente B) al componente C) es de menos de 80, preferiblemente de menos de 40, particularmente preferible de menos de 30, principalmente preferible de menos de 20, especialmente preferible de menos de 16 y en casos especiales de menos de 13.

Componente D

- 20 El componente D) es una mezcla de agentes ignífugos la cual se caracteriza porque se compone de d1) en al menos 10 % en peso y a lo sumo en 90 % en peso, respecto de la cantidad de la mezcla de agentes ignífugos, de un agente ignífugo con un punto de ebullición menor que o igual a 220°C, y de d2) en al menos 10 % en peso y a lo sumo en 90 % en peso de uno o varios agentes ignífugos que contienen fósforo, con un punto de ebullición mayor que 220 °C.

- 25 Como agentes ignífugos d1) pueden emplearse fosfatos o fosfonatos tales como, por ejemplo, fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP) y fosfonato de dimetilpropilo (DMPP).

- 30 Agentes ignífugos adecuados d2) son, por ejemplo, ésteres bromados, éteres bromados (Izol) o alcoholes bromados tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico, tetrabromftalato diol (DP 54) y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados tales como fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris tricresilo, fosfato de difenilcresilo (DPK), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, dietanolaminometilfosfonato de dietilo así como polioles ignífugos disponibles en el comercio.

- 35 Agentes ignífugos d1) adecuados con un punto de ebullición por debajo de 220 °C no tienen grupos reactivos con grupos isocianato. Preferiblemente tienen contenido de fósforo, particularmente preferible no tienen halógeno y se seleccionan principalmente del grupo compuesto por fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP) y fosfonato de dimetilpropilo (DMPP) así como mezclas de los agentes ignífugos mencionados.

- 40 Agentes ignífugos d2) preferidos con punto de ebullición por encima de 220° no tienen grupos reactivos con grupos isocianato. Los agentes ignífugos son preferiblemente líquidos a temperatura ambiente. Agentes ignífugos que contienen fósforo, particularmente preferidos, se seleccionan del grupo compuesto por fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de difenilcresilo (DPK); fosfato de trifenilo (TPP) así como mezclas de los agentes ignífugos mencionados. Principalmente se prefieren agentes ignífugos libres de halógeno.

El componente D) se compone preferiblemente en 10 hasta 70 % en peso de uno o varios agentes ignífugos d1) con un punto de ebullición menor que o igual a 220°C, y en 30 hasta 90 % en peso de uno o varios agentes ignífugos que contienen fósforo d2) con un punto de ebullición mayor que 220 °C.

- 45 En términos generales, el contenido de la mezcla de agentes ignífugos D) es de 2 hasta 50 % en peso, preferiblemente de 9 hasta 45 % en peso, particularmente preferible de 15 hasta 36 % en peso, principalmente preferible de 20 hasta 30 % en peso, respecto de la suma de los componentes B) hasta G).

Componente E

- 50 A la mezcla de reacción para producir las espumas rígidas de poliuretano pueden adicionarse otros auxiliares y/o aditivos E). A manera de ejemplo pueden mencionarse sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, materiales de carga, colorantes, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

Como sustancias tensioactivas pueden tomarse en consideración, por ejemplo, aquellas que sirven para apoyar la homogeneización de las materias primas y opcionalmente también son adecuadas para regular la estructura de celda del plástico. Pueden mencionarse a manera de ejemplo emulsionantes tales como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminos, por ejemplo oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecilbencenosulfónico o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma tales como los copolímeros de siloxano-óxido alquileo y otros polisiloxanos orgánicos, alquifenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores de celda tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante de la estructura de celda y/o estabilizar la espuma también son adecuados los acrilatos oligoméricos descritos antes que tienen residuos de polioxialquileo y fluoroalcano en calidad de grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se aplican habitualmente en cantidades de 0,01 hasta 10 partes en peso, respecto (es decir calculadas) de 100 partes en peso del componente B).

Como materiales de carga, principalmente materiales de relleno que actúan como refuerzo, pueden mencionarse los materiales de carga orgánicos e inorgánicos habituales ya conocidos, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para mejorar la conducta de abrasión en pinturas, composiciones de recubrimiento, etcétera, los cuales ya son conocidos. En particular, a manera de ejemplo, pueden mencionarse: materiales de carga inorgánicos como minerales de silicatos, por ejemplo filosilicatos tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotili y talco, óxidos de metales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas como creta, barita y pigmentos inorgánicos tales como sulfuro de cadmio y sulfuro de cinc así como vidrio, entre otros. De preferencia se utilizan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibras tales como wollastonita, fibras metálicas y, principalmente, fibras de vidrio de diferentes longitudes, las cuales pueden recubrirse con cola opcionalmente. Como materiales orgánicos de relleno se toman en consideración a manera de ejemplo: carbones, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros injertados, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster con base en ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbono.

Los materiales de carga inorgánicos y orgánicos pueden utilizarse individualmente o como mezclas y se adicionan de manera ventajosa a la mezcla de reacción en cantidades de 0,5 hasta 50 % en peso, preferentemente 1 hasta 40 % en peso, respecto del peso de los componentes A) a G), en cuyo caso, no obstante, el contenido de esteras, telas no tejidas y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores de hasta el 80% en peso respecto del peso de los componentes A) hasta G).

Datos más detallados sobre los otros agentes auxiliares y aditivos habituales mencionados previamente pueden encontrarse en la bibliografía técnica, por ejemplo la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, Poliuretanos, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 y 1964, o el Kunststoff-handbuch (Manual de plásticos), Poliuretanos, volumen VII, editorial Hanser, Múnich, Viena, ediciones 1 y 2, 1966 y 1983.

Componente F

Los propelentes F), que se utilizan para la producción de las espumas rígidas de poliuretano incluyen, con preferencia, agua, ácido fórmico y sus mezclas. Estos reaccionan con grupos isocianato para formar dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico para formar dióxido de carbono y monóxido de carbono. Debido a que estos propelentes liberan el gas a través de una reacción química con los grupos isocianato, se conocen como propelentes químicos. Además, pueden utilizarse propelentes físicos tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Los propelentes físicos adecuados son en particular líquidos que son inertes para los poliisocianatos A) y que tienen puntos de ebullición por debajo de 100°C, con preferencia por debajo de 50°C, a presión atmosférica, de modo que se evaporan en las condiciones de la reacción de poliadición exotérmica. Los ejemplos de tales líquidos que se utilizan con preferencia son alcanos, tales como heptano, hexano, n-pentano e isopentano, con preferencia mezclas industriales de n-pentano e isopentano, n-butano e isobutano y propano, cicloalcanos tales como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres tales como furano, éter dimetílico y éter dietílico, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, carboxilatos de alquilo, tales como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados tales 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 utilizarse las mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Los ácidos carboxílicos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo son también adecuados.

Es preferible no utilizar hidrocarburos halogenados como propelentes. Como propelentes químicos con preferencia se usan agua, mezclas de agua - ácido fórmico o ácido fórmico; propelentes químicos particularmente preferidos son mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico. Preferentemente se usan isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano como propelentes físicos.

Los propelentes químicos pueden usarse solos, es decir sin la adición de propelentes físicos, o junto con propelentes físicos. Los propelentes químicos se utilizan con preferencia junto con propelentes físicos, en tal caso se prefiere el uso de mezclas de agua - ácido fórmico o ácido fórmico puro junto con isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

5 Los propelentes se disuelven total o parcialmente en el componente poliol (es decir B+C+D+E+F+G) o se introducen a través de un mezclador estático inmediatamente antes de la formación de espuma al componente poliol. Habitualmente el agua, las mezclas de agua-ácido fórmico o ácido fórmico se encuentran total parcialmente disueltos en el componente poliol y el propelente físico (por ejemplo, pentano) y cualquier resto del propelente químico se introducen "en línea".

10 Al componente poliol se adiciona *in situ* pentano, eventualmente una parte del propelente químico, así como parcial o totalmente el catalizador. Las sustancias auxiliares y aditivas, así como también los agentes ignífugos, ya están contenidos en la mezcla de poliol.

15 La cantidad empleada del propelente o de la mezcla de propelentes se encuentra en 1 hasta 45 % en peso, preferentemente 1 hasta 30 % en peso, particularmente preferible 1,5 hasta 20 % en peso, cada caso respecto de la suma de los componentes B) hasta G).

20 Si el agua, el ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico y agua sirven como propelentes, entonces, de preferencia, se adicionan al componente poliol (B+C+D+E+F+G) en una cantidad de 0,2 hasta 10 % en peso, respecto del componente B). La adición del agua, del ácido fórmico o de la mezcla de ácido fórmico y agua puede efectuarse en combinación con el empleo de los otros propelentes descritos. Preferiblemente se emplea ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico y agua en combinación con pentano.

Componente G

Los catalizadores G) utilizados para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano son particularmente compuestos que aceleran sustancialmente la reacción de los componentes de los compuestos B) a G) que comprenden átomos de hidrógeno reactivos, especialmente grupos hidroxilo, con los poliisocianatos A).

25 Es ventajoso usar catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis(dimetilaminopropil)urea, N-metilmorfolina o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, N,N,N,N-tetrametilbutandiamina, N, N, N, N-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, éter bis(2-dimetilaminoetilico), dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-[2,2,0]octano, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (Dabco) y y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Sin embargo, las sales de metales tales como cloruro de hierro (11), cloruro de zinc, octoato de plomo y con preferencia sales de estaño tales como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño y también, en particular, las mezclas de aminas terciarias y sales de estaño orgánicas son también adecuadas.

40 También se toman en consideración como catalizadores: amidinas tales como 2,3-dimetil- 3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio y alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio e isopropóxido de potasio, carboxilatos de metales alcalinos y también sales de metales alcalinos de ácidos grasos de cadena larga que tienen de 10 a 20 átomos de carbono y opcionalmente grupos OH laterales. Se da preferencia al uso de 0,001 a 10 partes en peso de catalizador o combinación de catalizador, respecto de (es decir, calculado) 100 partes en peso del componente B). También es posible permitir que las reacciones procedan sin catálisis. En este caso, se aprovecha la actividad catalítica de polioles iniciados con amina.

45 Durante la formación de espuma, cuando se usa un exceso mayor de poliisocianato, como catalizadores para la reacción de trimerización entre sí de los grupos NCO en exceso se toman en consideración: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones de amonio o sales de metales alcalinos, especialmente carboxilatos de amonio o metal alcalino, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR resistentes a las llamas, que se usan con preferencia en espuma rígida industrial, por ejemplo en la construcción como paneles de aislamiento o elementos sándwich.

50 Más datos con respecto a los materiales de partida mencionados anteriormente y otros pueden encontrarse en la bibliografía técnica, por ejemplo *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, Poliuretanos, editorial Carl Hanser Verlag Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª ediciones 1966, 1983 y 1993.

También es objeto de la presente invención un componente polioliol para producir espumas rígidas de poliuretano que contienen los componentes B) a G) tal como se describieron anteriormente. La relación de masa del componente B) al componente C) con preferencia es de al menos 1.

El componente polioliol contiene preferentemente

- 5 10 hasta 90 % en peso de los poliésterpolioliol B),
 0 hasta 11 % en peso de los poliéterpolioliol C),
 2 hasta 50 % en peso de agentes ignífugos D),
 0,5 hasta 20 % en peso de otros materiales auxiliares y aditivos E),
 1 hasta 45 % en peso de propelentes F), y

- 10 0,5 hasta 10 % en peso de catalizadores G),
 cada uno tal como se definió anteriormente y cada uno respecto del peso total de los componentes B) hasta G), en cuyo caso la suma de los componentes B) hasta G) es de 100 % en peso y en cuyo caso la relación de masa del componente B) al componente C) es de al menos 4.

El componente polioliol contiene de manera particularmente preferida

- 15 40 hasta 90 % en peso de los poliésterpolioliol B),
 2 hasta 9 % en peso de los poliéterpolioliol C),
 9 hasta 45 % en peso de agentes ignífugos D),
 0,5 hasta 20 % en peso de otros materiales auxiliares y aditivos E),
 1 hasta 30 % en peso de propelentes F),

- 20 0,5 hasta 10 % en peso de catalizadores G), y
 cada uno como se definió anteriormente y cada uno basado en el peso total de los componentes B) a G), donde la suma de los componentes B) a G) es de 100% en peso, y donde la relación de masa del componente B) al componente C) es al menos 5.

- 25 Además, la relación de masa según la invención del componente B) al componente C) en los componentes polioliol de la invención es preferiblemente de menos de 80, preferiblemente menos de 40, particularmente preferible menos de 30, principalmente preferible menos de 20, especialmente preferible menos de 16 y en casos especiales menos de 13.

- 30 Además, la relación de masa según la invención del componente A) a la suma de B) hasta E) es mayor que o igual a 1,3; preferentemente mayor que o igual a 1,5; particularmente preferible mayor que o igual a 1,7; principalmente mayor que o igual a 1,8; principalmente mayor que o igual a 2,0 y en especial mayor que o igual a 2,5.

- 35 Para producir las espumas rígidas de poliuretano de la presente invención, los poliisocianatos orgánicos A) opcionalmente modificados, los poliésterpolioliol B), opcionalmente los polieteroliol C) y los otros componentes D) a G) se mezclan en tales cantidades que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos A) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B) y también D) a G) es de 1 a 6: 1, con preferencia de 1,6 a 5: 1 y principalmente de 2,5 a 3,5: 1.

También son objeto de la invención las mismas espumas rígidas de poliuretano, así como su utilización para producir elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles. Estos elementos sándwich pueden producirse de modo discontinuo o continuo; se prefiere una producción continua.

La invención se explica más detalladamente mediante los ejemplos siguientes.

40 Ejemplos

Se usaron los siguientes poliésterpolioliol (poliesterol 1, poliesterol 2).

Poliesterol 1:

5 Producto de esterificación de anhídridos de ácido 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 índice de hidroxilo de 610 mg de KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de alcoxilación y el uso del poliéter sin procesamiento. El poliesterol tiene una funcionalidad de hidroxilo de 2,2, un índice de hidroxilo de 244 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en poliesterol de 24 % en peso.

Poliesterol 2:

Producto de esterificación de anhídridos de ácido ftálico (30 % molar), ácido oleico (12 % molar), dietilenglicol (40 % molar) y trimetilolpropano (18 % molar) con una funcionalidad de hidroxilo de 2,2, un índice de hidroxilo de 249 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en poliesterol de 25 % en peso.

10 Como agentes ignífugos se utilizaron: fosfato de tris-cloroisopropilo (TCPP) con un punto de ebullición de 244 °C.

Fosfato de trietilo (TEP) con un punto de ebullición de 215 °C.

Determinación de curado y fragilidad de la espuma rígida de poliuretano

15 El curado se determinó mediante la prueba de perno. Para ello, 2,5, 3, 4 y 5 minutos después de mezclar los componentes de la espuma de poliuretano en un vaso de poliestireno, se presionó un perno de acero con casquete esférico de 10 mm de radio por medio de la máquina de ensayos de tracción/compresión a 10 mm de profundidad en la espuma resultante con forma de hongo. La fuerza máxima en N requerida para esto es una medida del curado de la espuma.

20 La fragilidad de la espuma rígida de poliisocianurato se determinó directamente después de la formación de espuma de una manera subjetiva (fragilidad subjetiva) mediante la compresión de la espuma y se calificó en una escala de 1 a 7, donde 1 indica que una espuma casi no es frágil y 7 denota una espuma de alta fragilidad. La fragilidad también se clasificó, mediante la determinación del momento en el que la superficie de la espuma rígida muestra zonas visibles de la rotura en la prueba de perno (ruptura durante el ensayo con perno).

Determinación de la reactividad propia de los sistemas de poliuretano

25 Los sistemas de poliuretano que se describen a continuación se ajustaron a un tiempo de fraguado uniforme mediante la variación de la concentración del catalizador de poliuretano. Cuando en un sistema se necesita una menor concentración de catalizador, esto significó que el sistema tenía mayor reactividad propia.

Ejemplos comparativos 1, 2 y ejemplos 1, 2

Producción de espumas rígidas de poliuretano

30 Los isocianatos y los componentes reactivos con isocianato se espuman conjuntamente con los propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos en una relación de mezcla constante de 100: 250 del componente polioliol a isocianato.

Ejemplo comparativo 1:

A partir de

35 43,9 partes en peso del poliesterol 2 con un índice de hidroxilo de 249 mg de KOH/g, con base en el producto de esterificación de anhídridos de ácido ftálico, ácido oleico, dietilenglicol, trimetilolpropano;

8 partes en peso de un poliéterol a partir de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g;

43 partes en peso de agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP); y

3,1 partes en peso de una solución de ácido fórmico al 85% con agua; y

40 2 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B8467 de Evonik)

se produjo un componente polioliol mediante mezcla.

45 El componente de polioliol se hizo reaccionar con 250 partes en peso de MDI polimérico que tiene un contenido de NCO de 31,5% en peso (Lupranat® M50 de 8ASF SE, viscosidad aproximadamente 500 mPas a 25 OC) en presencia de n-pentano (16 partes en peso), una solución de éter de bis-2-dimetilaminoetilo al 70% en dipropilenglicol (Niax® A 1 de Momentive I catalizador designado 1 en la Tabla 1) y 2,6% en peso de una solución de

formiato de potasio 36% en monoetilenglicol. Los componentes se mezclaron intensamente usando un agitador de laboratorio. La cantidad de solución de éter bis-2-dimetilaminoetilo al 70% en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive) se eligió de tal manera que el tiempo de fraguado fue de 51 segundos. La espuma resultante tenía una densidad de 33 kg/m³.

5 Ejemplo comparativo 2:

A partir de

43,9 partes en peso del poliesterol 1 con un índice de hidroxilo de 244 mg de KOH/g, con base en el producto de esterificación de anhídridos de ácido ftálico, ácido oleico, dietilenglicol y un poliéter a base de trimetilolpropano y óxido de etileno;

10 8 partes en peso de un poliéterol a partir de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g;

43 partes en peso de agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP); y

3,1 partes en peso de una solución al 85% de ácido fórmico con agua; y

2 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B8467 de Evonik)

15 se produjo un componente polioliol mediante mezcla.

El componente de polioliol se hizo reaccionar con 250 partes en peso de MDI polimérico que tiene un contenido de NCO de 31,5% en peso (Lupranat® M50 de BASF SE, viscosidad aproximadamente 500 mPas a 25 °C) en presencia de n-pentano (16 partes en peso), una solución de éter de bis-2-dimetilaminoetilo al 70% en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive catalizador designado 1 en la Tabla 1) y 2,6% en peso de una solución de formiato de potasio 36% en monoetilenglicol. Los componentes se mezclaron intensamente usando un agitador de laboratorio. La cantidad de solución de éter de bis-2-dimetilaminoetilo al 70% en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive) se eligió de tal manera que el tiempo de fraguado fue de 51 segundos. La espuma resultante tenía una densidad de 33 kg/m³.

20

Ejemplo 1: no según la invención

25 A partir de

43,9 partes en peso del poliesterol 2 con un índice de hidroxilo de 249 mg de KOH/g, a base del producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico, ácido oleico, dietilenglicol y trimetilolpropano;

8 partes en peso de un poliéterol a partir de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g;

30 25 partes en peso de agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP); y

18 partes en peso de agente ignífugo fosfato de trietilo (TEP); y

3,1 partes en peso de una solución de ácido fórmico al 85% con agua; y

2 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B8467 de Evonik)

se obtuvo un componente polioliol mediante mezcla.

35 El componente polioliol se hizo reaccionar con 250 partes en peso de MDI polimérico con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE; viscosidad de aproximadamente 500 mPas a 25 °C) en presencia de n-pentano (16 partes en peso), una solución de éter de bis-2-dimetilaminoetilo al 70% en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive/catalizador designado 1 en la tabla 1) y 2,6% en peso de una solución de formiato de potasio 36% en monoetilenglicol. Los componentes se mezclaron intensamente usando un agitador de laboratorio. La cantidad de solución de éter de bis-2-dimetilaminoetilo al 70% en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive) se eligió de tal manera que el tiempo de fraguado fue de 51 segundos. La espuma resultante tenía una densidad de 33 kg/m³.

40

Ejemplo 2:

A partir de

43,9 partes en peso del poliesterol 1 con un índice de hidroxilo de 244 mg de KOH/g, a base del producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico, ácido oleico, dietilenglicol y un poliéter a base de trimetilolpropano y óxido de etileno;

5 8 partes en peso de un poliéterol a partir de un etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g;

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

18 partes en peso de agente ignífugo fosfato de trietilo (TEP); y

3,1 partes en peso de una solución de ácido fórmico al 85% con agua; y

2 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B8467 de Evonik)

10 se obtuvo un componente polioliol mediante mezcla.

15 El componente polioliol se hizo reaccionar con 250 partes en peso de MDI polimérico con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE; viscosidad de aproximadamente 500 mPas a 25 °C) en presencia de n-pentano (16 partes en peso), una solución al 70 % de éter de bis-2-dimetilaminoetilo en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive - designado como catalizador 1 en la tabla 1) y 2,6 % en peso de una solución de formiato de potasio al 36% en peso en monoetilenglicol. Los componentes se mezclaron intensamente por medio de un agitador de laboratorio. La cantidad de la solución al 70% de éter de bis-2-dimetilaminoetilo en dipropilenglicol (Niax® A1 de Momentive) se seleccionó de tal modo que el tiempo de fraguado puede ser 51 segundos. La espuma resultante tenía una densidad de 33 kg/m³.

Los resultados se recopilan en la tabla 1.

20 Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1 (*)	Ejemplo 2
Curado [N]				
2,5 min	47	50	52	62
3 min	54	58	63	73
4 min	71	70	80	85
5 min	75	65	89	86
Suma (2,5; 3,4 y 5 min)	247	243	284	306
Fragilidad (subjetiva)	7	7	6	3
Ruptura en la prueba del perno	4	4	4	6
Catalizador 1	2,6	2,1	1,4	1,0
Viscosidad del componente polioliol a T = 20 °C	618	297	182	106
(*) No es según la invención				

Se reconoce de manera evidente que los componentes polioliol según la invención incrementan la reactividad propia del sistema. Según los ejemplos 1 y 2 sólo se necesita 1,0 parte en peso o 1.4 partes en peso del catalizador 1 en comparación con 2,1 o 2,6 partes en peso en los ejemplos comparativos 1 y 2.

25 Además, los componentes polioliol según la invención conducen a un jurado mejorado de la espuma. La suma de las mediciones a 2,5 min, 3 min, 4 min y 5 min es de 306 N y de 284 N y por lo tanto se encuentra ostensiblemente por encima de los resultados de los ejemplos comparativos que tienen valores de 247 N y de 243 N.

30 Además, mediante la invención la viscosidad de los componentes polioliol se reduce de 618 y de 297 mPas a 20 °C a 182 y 106 mPas a 20°C. Esto conduce a una mejor capacidad de mezcla del componente polioliol con el isocianato. De esta manera se reduce la frecuencia de defectos superficiales y se logra una superficie mejorada de la espuma.

35 Mediante los componentes polioliol de la invención se redujo además la fragilidad de los materiales aislantes y, por lo tanto, la tendencia a formar polvo y formar grietas al cortar elementos compuestos que tienen un núcleo de espuma de poliisocianurato. La fragilidad disminuye tanto cuando se mide en forma subjetiva usando la presión del dedo en la espuma después de la formación de espuma, como cuando se mide en términos de tiempo de ruptura en la medición del jurado.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir espumas rígidas de poliuretano mediante la reacción de
- A) uno o varios poliisocianatos orgánicos,
 - B) uno o varios poliésterpolioles
- 5 C) opcionalmente uno o varios poliéterpolioles,
- D) una mezcla de agentes ignífugos,
 - E) otros auxiliares o aditivos,
 - F) uno o varios propelentes, y
 - G) catalizadores,
- 10 caracterizado porque la mezcla de agentes ignífugos D) contiene
- d1) 10 hasta 90 % en peso, respecto de la cantidad de la mezcla de agentes ignífugos, de un agente ignífugo con un punto de ebullición menor que o igual a 220°C, y
 - d2) 10 hasta 90 % en peso, respecto de la cantidad de la mezcla de agentes ignífugos, de un agente ignífugo que contiene fósforo con un punto de ebullición por encima de 220 °C,
- 15 en cuyo caso la suma de los componentes d1) y d2) da como resultado 100 % en peso, y
- el poliésterpoliol B) es al menos un poliésteresterepoliol, que contiene el producto de esterificación de
- b1) 10 hasta 70 % molar de una composición de ácido dicarboxílico que contiene
 - b11) 50 hasta 100 % molar, respecto de la composición de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,
- 20 b12) 0 hasta 50 % molar, respecto de la composición de ácidos dicarboxílicos b1), de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,
- b2) 2 hasta 30 % molar de uno o varios ácidos grasos o derivados de ácido graso,
 - b3) 10 hasta 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 hasta 18 átomos de C o alcoxilados de los mismos,
- 25 b4) 2 hasta 50 % molar de un poliéterpoliol con una funcionalidad mayor que o igual a 2, producido por alcoxilación de un poliol con una funcionalidad mayor que o igual a 2,
- cada caso respecto de la cantidad total de los componentes b1) hasta b4), en cuyo caso la suma de los componentes b1) hasta b4) da como resultado 100 %.
- 30 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente ignífugo d1) con un punto de ebullición menor que o igual a 220 °C se selecciona del grupo compuesto por fosfonato de dietiletilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP) y sus mezclas.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agente ignífugo d2) con un punto de ebullición por encima de 220 °C se selecciona del grupo compuesto por fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de difenilcresilo (DPK), fosfato de trifenilo (TPP) y sus mezclas.
- 35 4. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el poliésterpoliol B) se compone exclusivamente de uno o varios poliésteresterepolioles, tal como se define en la reivindicación 1.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque el poliéterpoliol b4) tiene una funcionalidad > 2.
- 40 6. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque el poliéterpoliol b4) está producido mediante alcoxilación de un poliol seleccionado del grupo compuesto por sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el poliéterpoliol b4) se produce mediante alcoxilación con óxido de etileno.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque el componente b11) contiene uno o varios compuestos seleccionados del grupo consistente en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polietileno, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico y ácido isoftálico.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque la composición de ácidos dicarboxílicos b1) no contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos b12).
10. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se seleccionan del grupo compuesto por aceite de ricino, ácidos polihidroxi-grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de damasco, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cártamo, aceite de nuez y ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos basados en ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcido, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.
11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se selecciona del grupo compuesto por ácido oleico y oleato de metilo.
12. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado porque los dioles alifáticos o cicloalifáticos b3) se seleccionan del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol y 3-metil-1 5-pentandiol y alcoxilados de los mismos.
13. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizado porque los poliéterpolioles C) se seleccionan del grupo compuesto por polioxipropileno-polioles y polioxietileno-polioles.
14. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado porque en calidad de poliéterpoliol C) se emplea exclusivamente polietilenglicol.
15. Método según una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado porque la relación de masa del componente A) a la suma de B) hasta E) es mayor que o igual a 1,3.
16. Espuma rígida de poliuretano que puede obtenerse según el método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 15.
17. Utilización de las espumas rígidas de poliuretano según la reivindicación 16 para producir elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles.
18. Componente polioliol para producir espumas rígidas de poliuretano que contienen los componentes B) hasta G) tal como se definen en las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizado porque la relación de masa del componente B) al componente C) es de al menos 1.