

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 477**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2013 PCT/EP2013/069084**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048777**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2013 E 13762135 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2900719**

54 Título: **Espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato a base de polioles de poliéter modificados en el ácido graso**

30 Prioridad:

27.09.2012 EP 12186359

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

07.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAMPF, GUNNAR;
JACOBMEIER, OLAF;
KALUSCHKE, TOBIAS y
KÖNIG, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 615 477 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

Espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato a base de polioles de poliéter modificados en el ácido graso

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para producir espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato utilizando polioles de poliéter modificados en el ácido graso, así como polioles de poliéter a base de orto-toluileno diamina. La presente invención hace referencia además a las espumas rígidas obtenidas de ese modo, así como a su utilización para producir paneles sándwich con capas superiores rígidas o flexibles. La presente invención se orienta además a los componentes polioliol considerados como base.

10 La producción de espumas rígidas de poliuretano es conocida y se describe en numerosas publicaciones y patentes. Las espumas rígidas de poliuretano se producen generalmente a través de la reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o varios compuestos, con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, en particular con polioles de poliéter provenientes de la polimerización de óxido de alquileo o polioles de poliéster provenientes de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos, en presencia de agentes sopladores, catalizadores y eventualmente adyuvantes y/o aditivos.

15 Como agentes sopladores para producir espumas rígidas de poliuretano en el pasado se utilizaban mayormente fluorcloroalcanos (FCKW), preferentemente triclorofluorometano. Sin embargo, en esos gases sopladores se considera una desventaja la contaminación ambiental. Como reemplazo para los FCKW se utilizan entre tanto mayormente hidrocarburos, preferentemente pentanos. De este modo, en la solicitud EP-A-421 269 se describe la utilización de ciclopentanos y/o de ciclohexanos, eventualmente mezclados con otros hidrocarburos, como agentes sopladores. No obstante, los agentes sopladores de esa clase se diferencian de los agentes sopladores halogenados en diferentes aspectos. De este modo, presentan una peor compatibilidad con el resto de los componentes de los sistemas de poliuretanos. Esto conduce a una separación rápida de los componentes que contienen agentes sopladores.

25 La utilización de alcanos C-5, en especial de pentano alifático, debido a una solubilidad con frecuencia reducida en el componente polioliol, puede ocasionar problemas durante la producción de elementos compuestos. En el caso de una solubilidad del pentano demasiado reducida del componente polioliol, en particular en el caso de aplicar la mezcla de reacción en espesores de las capas muy delgados, puede presentarse una tendencia aumentada a la formación de perturbaciones superficiales en la transición entre la capa superior y la espuma. Junto con un daño óptico de los componentes, debido a ello, pueden producirse reducciones en la adherencia de la capa superior y/o un efecto de aislamiento.

30 Para remediar ese defecto, a través de la adición de alcoholes de poliéter de alto peso molecular, la homogeneidad del componente polioliol puede ser mejorada en cuanto a la posibilidad de un procesamiento en las máquinas habituales, empeorándose sin embargo el endurecimiento de la espuma rígida de poliuretano. Un endurecimiento rápido de la mezcla de reacción es necesario y permite a los elaboradores mantener la productividad elevada deseada en forma de tiempos de deformación breves o de velocidades de la banda elevadas.

35 El agregado de polioles reticuladores de cadena corta generalmente mejora el endurecimiento, pero resulta desventajoso en cuanto a la fragilidad de la espuma. Una fragilidad demasiado elevada puede conducir a roturas en la espuma, en particular en el caso de procesos de corte o de montaje, así como a una adherencia empeorada de la cubierta superior.

40 Por el estado del arte es conocido el hecho de que los ésteres de ácidos grasos que contienen grupos OH añadidos de forma proporcional, como aceite de ricino, pueden contribuir a una solubilidad del pentano mejorada del componente polioliol y a una fragilidad más reducida de la espuma rígida producida. En los documentos EP 0 728 783 A1, EP 0 826 708 A1 y WO 2010/106067 A1 se describen procedimientos para producir espumas rígidas PU, en los cuales el componente polioliol contiene aceite de ricino. El aceite de ricino puede ser ventajoso para las propiedades superficiales de la espuma. Por otra parte, el aceite de ricino, en presencia de agua, condicionado por una separación de fases, puede conducir a una inestabilidad del componente polioliol puro, aun cuando el mismo no contenga pentano. No obstante, un componente polioliol estable en cuanto a las fases es una condición previa necesaria para una producción constante y reproducible de las espumas rígidas de poliuretano.

50 Una desventaja del procedimiento descrito en la solicitud EP 0 826 708 A1, junto con la mala adherencia de las espumas rígidas PU formadas, reside también en la elevada viscosidad del componente polioliol. En particular en el procesamiento de instalaciones de banda doble, la viscosidad del componente polioliol debe ser lo suficientemente reducida como para garantizar una capacidad de bombeo en instalaciones de producción corrientes.

Las espumas rígidas PU fabricadas según la solicitud WO 2010/106067 A1 ya presentan una buena adherencia y un buen acabado superficial, pero aún requieren mejoras con respecto a la estabilidad de almacenamiento del componente polioliol, en particular en el caso de cantidades de agua más elevadas.

El documento EP1923417 describe un componente polioliol para producir espumas rígidas de poliuretano y de poliisocianurato, el cual presenta una muy buena solubilidad para agentes sopladores físicos y una elevada estabilidad en cuanto a las fases (véase el apartado [0020]). En los ejemplos 2-5 y 7-8 se describen composiciones que contienen un polioliol de poliéter modificado en el ácido graso y un polioliol de poliéter que se obtiene a partir de la reacción de orto - toluileno diamina exclusivamente con óxido de 1,2-propileno.

Las espumas que se obtienen según el estado del arte antes descrito, por tanto, no pueden cumplir con todas las exigencias.

Se plantea el objeto de proporcionar un componente polioliol para producir espumas rígidas de poliuretano y poliisocianato, el cual presente una muy buena solubilidad para agentes sopladores físicos y una elevada estabilidad en cuanto a las fases. El componente polioliol debe presentar una viscosidad reducida. También es objeto de la presente invención proporcionar espumas rígidas de poliuretano y poliisocianato que se endurezcan rápidamente y que presenten una fragilidad reducida.

Dicho objeto se alcanzará a través de un procedimiento para producir espumas rígidas de poliuretano y poliisocianato, el cual comprende la reacción de

- A) al menos un poliisocianato,
- B) al menos un polioliol de poliéter modificado en el ácido graso,
- C) al menos un polioliol de poliéter,
- D) eventualmente uno o varios polioles que se diferencian de aquellos de los componentes B) y C),
- E) eventualmente uno o varios agentes ignífugos,
- F) uno o varios agentes sopladores,
- G) uno o varios catalizadores, y
- H) eventualmente otros adyuvantes y/o aditivos,

caracterizado porque el componente C) se obtiene a través de un procedimiento que comprende

c1) la reacción de orto - toluileno diamina y eventualmente otros co-iniciadores con al menos un óxido de alquileno que comprende óxido de etileno, donde el contenido de óxido de etileno asciende a más del 20 % en peso, referido a la cantidad en peso de los óxidos de alquileno, y a continuación

c2) la reacción del producto de reacción de la etapa c1) con al menos un óxido de alquileno que comprende óxido de propileno,

donde el contenido de óxido de propileno asciende a más de 20 % en peso, referido a la cantidad en peso de los óxidos de alquileno, en presencia de un catalizador, así como mediante el componente polioliol definido a través de los componentes B) a H).

Componente A

Dentro del marco de la presente invención se entiende como poliisocianato un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir, que la funcionalidad asciende por lo menos a 2. En tanto los poliisocianatos utilizados o una mezcla de varios isocianatos no presenten ninguna funcionalidad, el valor medio promediado de la funcionalidad del componente A) utilizado asciende por lo menos a 2.

Como poliisocianatos A) se consideran isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente los isocianatos polivalentes aromáticos. Los isocianatos polifuncionales de esa clase son conocidos y pueden producirse según métodos conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden utilizarse en particular también como mezclas, de manera que el componente A), en ese caso, contiene diferentes isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales considerados como poliisocianato presentan dos (a continuación denominados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

De modo individual en particular pueden mencionarse: diisocianatos de alquileno con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, como diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 2-etiltetrametileno, diisocianato de 1,4,2-metil-

pentametileno, diisocianato de 1,5, tetrametileno-1,4, y preferentemente diisocianato de hexametileno -1,6; diisocianatos cicloalifáticos como diisocianato de ciclohexano- 1,3- y 1,4, así como cualquier mezcla de esos isómeros, diisocianato de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil- ciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno, así como las mezclas de isómeros correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrolohexilmetano, así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferentemente poliisocianatos aromáticos, como diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y las mezclas de isómeros correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las mezclas de isómeros correspondientes, mezclas de diisocianatos de 4,4'-y 2,2'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de toluleno.

- 10 Se consideran adecuados en particular el diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-difenildisocianato, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, diisocianato de 2-metilpentametileno-1,5-, diisocianato de 2-etilbutileno-1,4, diisocianato de pentametileno-1,5, diisocianato de butileno 1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 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-dicrolohexilmetano.

Con frecuencia se utilizan también poliisocianatos modificados, es decir, productos que se obtienen a través de la reacción química de poliisocianatos orgánicos, y al menos dos grupos reactivos al isocianato por molécula. Pueden mencionarse en particular poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Las siguientes formas de ejecución se consideran especialmente preferentes como poliisocianatos del componente A):

- i) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de toluleno (TDI), en particular 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- 25 ii) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), en particular 2,2'-MDI, 2,4'- MDI o 4,4'-MD, o MDI oligomérico, el cual se denomina también como isocianato de polifenilpolimetileno, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano antes mencionados, o MDI crudo, el cual se presenta 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 antes mencionados;
- 30 iii) mezclas de al menos un isocianato aromático según la forma de ejecución i) y al menos un isocianato aromático según la forma de ejecución ii).

Como poliisocianato completamente preferente se considera el diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (denominado a continuación MDI polimérico) consiste en una mezcla de MDI binuclear y productos de condensación oligoméricos y, con ello, de derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Preferentemente, los poliisocianatos puede estar estructurados en base a mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

El MDI polimérico, junto con MDI binuclear, contiene uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad de más de 2, en particular de 3, de 4 o de 5. El polímero MDI es conocido y con frecuencia se denomina como isocianato de polifenilpolimetileno, o también como MDI oligomérico. El MDI polimérico se encuentra estructurado generalmente a partir de una mezcla de isocianatos a base de MDI, con diferente funcionalidad. Usualmente se utiliza MDI polimérico mezclado con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un poliisocianato que contiene MDI polimérico puede variar en el rango de aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 5, en particular de 2,3 a 4, en particular de 2,4 a 3,5. Una mezcla de esa clase de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es en particular el MDI crudo, el cual se obtiene durante la producción de MDI, como producto intermedio.

Los isocianatos polifuncionales o las mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y son comercializados por ejemplo por la empresa BASF Polyurethanes GmbH bajo la denominación de Lupranat®.

Preferentemente, la funcionalidad del componente A) asciende por lo menos a dos, en particular por lo menos a 2,2 y de forma especialmente preferente por lo menos a 2,4. La funcionalidad del componente A) se ubica preferentemente entre 2,2 y 4, y de forma especialmente preferente entre 2,4 y 3.

Preferentemente, el contenido de grupos isocianato del componente A) se ubica entre 5 y 10 mmol/g, en particular entre 6 y 9 mmol/g, de forma especialmente preferente entre 7 y 8,5 mmol/g. Para el experto es conocido el hecho

de que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el así llamado peso de equivalencia en g/equivalente se encuentra en una proporción recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % en peso según ASTM D-5155-96 A.

5 En una forma de ejecución especialmente preferente, el componente A) se compone de al menos un isocianato polifuncional seleccionado de diisocianato de difenilmetano-4,4', diisocianato de difenilmetano-2,4', diisocianato de difenilmetano-2,2' y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el marco de esa forma de ejecución preferente, el componente A) contiene de forma especialmente preferente diisocianato de difenilmetano oligomérico y presenta una funcionalidad de al menos 2,4.

10 La viscosidad (DIN 53018 a 25°C) del componente A) utilizado puede variar en un amplio rango. De manera preferente, el componente A) presenta una viscosidad de 100 a 3000 mPa•s, de forma especialmente preferente de 200 a 2500 mPa•s.

Componente B

15 De acuerdo con la invención, el componente B) se compone de uno o de varios polioles de poliéter modificados en el ácido graso. Dentro del marco de la presente solicitud, como un poliol de poliéter modificado en el ácido graso se entiende un producto de la reacción de al menos una molécula de iniciador con óxido de alquileo y al menos un ácido graso y/o al menos un derivado de ácido graso. Los polioles de esa clase son conocidos por el experto.

En una forma de ejecución preferente, el componente B es el producto de reacción de

B1) de 15 a 63 % en peso, en particular de 20 a 55 % en peso de uno o de varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,

20 B2) de 2 a 30 % en peso, en particular de 5 a 2 % en peso, de uno o de varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácidos grasos,

B3) de 35 a 83 % en peso, en particular de 40 a 75 % en peso, de uno o de varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C,

referido respectivamente a la cantidad en peso de los componentes B1) a B3), resultando el 100 % en peso.

25 De manera preferente, los polioles, poliaminas o mezclas de polioles y/o poliaminas del componente B1) presentan una funcionalidad media de 3 a 6, de forma especialmente preferente de 3,5 a 5,5.

30 Los polioles o poliaminas del componente B1) considerados preferentes son seleccionados del grupo compuesto por azúcares (sorbitol, glucosa, sucrosa), pentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano, glicerina, toluileno diamina, etileno diamina, etilenglicol, propilenglicol y agua. Se consideran especialmente preferentes los azúcares (sorbitol, glucosa, sucrosa), glicerina, agua y etilenglicoles, así como mezclas de los mismos, donde se consideran especialmente preferentes mezclas que contienen dos o más compuestos seleccionados de sacarosa, glicerina, agua y dietilenglicol.

En una forma de ejecución especial, el componente B1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa.

35 Además, la proporción del componente B1) en la cantidad en peso de los componentes B1) a B3), de manera especialmente preferente, se ubica entre 15 y 63 % en peso, en particular entre 20 y 55 % en peso, de forma especialmente preferente entre 23 y 30 % en peso.

40 Generalmente, el ácido graso o el monoéster de ácido graso B2) se selecciona del grupo compuesto por ácidos grasos polihidroxi, ácido ricinoleico, aceites hidroxilo modificados y ésteres de ácidos grasos a bases de ácido oleico mirístico, ácido oleico palmítico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúrico, ácido nerviónico, ácido linoleico, ácido alfa- y gama-linoleico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico. Se consideren monoésteres de ácido graso preferentes los ésteres metílicos.

45 En una forma de ejecución preferente de la invención los ácidos grasos o monoésteres de ácidos grasos B2) se utilizan en forma de ésteres metílicos de ácidos grasos, biodiesel o ácidos grasos puros. Se consideran particularmente preferentes el biodiesel y los ácidos grasos puros, donde de forma especialmente preferente se consideran los ácidos grasos puros, preferentemente ácido oleico y ácido estearínico, en particular ácido oleico.

En otra forma de ejecución preferente de la presente invención el ácido graso o el monoéster de ácido graso B2) es ácido oleico o ácido estearínico o un derivado de esos ácidos grasos, donde se consideran especialmente preferentes el ácido oleico, éster metílico de ácido graso, ácido esterínico y éster metílico de ácido estearínico. El ácido graso o el monoéster de ácido graso se utilizan en general para mejorar la solubilidad del agente soplador durante la producción de espumas de poliuretano.

La proporción del componente B2) en la cantidad total de los componentes B1) a B3) se ubica de forma especialmente preferente entre 2 bis 30 % en peso, en particular entre 5 y 25 % en peso, de forma completamente preferente entre 8 y 20 % en peso y en particular entre 12 y 17 % en peso.

Óxidos de alquileo B3) adecuados con 2 a 4 átomos de C son por ejemplo el tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- así como de 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propilen. Los óxidos de alquileo pueden utilizarse de forma individual, alternandose uno detrás de otros o como mezclas. Óxidos de alquileo considerados preferentes son el óxido de propileno y óxido de etileno, donde se consideran especialmente preferentes las mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno con al menos 35 % en peso de óxido de propileno, de forma especialmente preferente óxido de propileno puro.

La reacción mediante la utilización del componente B) se realiza preferentemente en presencia de un catalizador de alcoxilación. En una forma de ejecución preferente, como catalizador de alcoxilación se utiliza una amina, en particular N, N- dimetiletanolamina o imidazoles. El imidazol se considera como especialmente preferente.

La proporción de óxidos de alquileo en la cantidad total del componente B) se ubica generalmente entre 35 y 83 % en peso, preferentemente entre 40 y 75 % en peso, de forma especialmente preferente entre 50 y 65 % en peso.

Los polioles de poliéter modificados en el ácido graso, utilizados de acuerdo con la invención en el marco del componente B), presentan preferentemente un índice OH de 200 a 700 mg KOH/g, en particular de 300 a 600 mg KOH/g, de forma especialmente preferente de 350 a 500 mg KOH/g y de forma completamente preferente de 380 a 480 mg KOH/g. Generalmente, los polioles de poliéter modificados en el ácido graso, utilizados de acuerdo con la invención, presentan una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 3 a 6, de forma especialmente preferente de 3,5 a 5,5 y en particular de 4 a 5. La viscosidad de los polioles de poliéter modificados en el ácido graso, utilizados de acuerdo con la invención, generalmente es < 10 000 mPa*s, preferentemente < 7000 mPa*s, de forma especialmente preferente < 5000 mPa*s y especialmente < 4500 mPa*s, respectivamente medido a 25 °C conforme a DIN 53018.

En particular, la utilización de éster metílico del ácido oleico como componente B2) conduce a una viscosidad reducida del componente poliol B) a H) resultante.

Generalmente, la proporción de los polioles de poliéter B) modificados en el ácido graso, utilizados según la invención, es > 20 % en peso, preferentemente > 30 % en peso, de forma especialmente preferente > 40 % en peso y de forma especialmente preferente > 45 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H). Generalmente, la proporción de los polioles de poliéter B) modificados en el ácido graso de acuerdo con la invención es < 90 % en peso, preferentemente < 80 % en peso, de forma particularmente preferente < 70 % en peso y de forma especialmente preferente < 65 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H).

Componente C

De acuerdo con la invención, el componente C) se compone de uno o de varios polioles de poliéter que pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende los pasos c1) y c2). A diferencia de los polioles de poliéter modificados en el ácido graso, los polioles de poliéter son compuestos que presentan al menos un enlace éter y al menos dos grupos hidroxilo reactivos, pero ningún enlace éster.

Los polioles de poliéter C) utilizados según la invención se obtienen de este modo en un procedimiento de al menos dos etapas, donde al menos dos etapas se diferencian en la composición de los óxidos de alquileo utilizados. Al menos la segunda etapa c2) tiene lugar en presencia de un catalizador de alcoxilación, denominado a continuación como catalizador. Preferentemente, el catalizador se añade a continuación de la etapa c1), es decir que la reacción según la etapa c1), de manera preferente, tiene lugar en ausencia de un catalizador.

Son catalizadores adecuados en particular los hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio o de potasio, o los alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o potasio, o isopropilato de potasio. Además, son catalizadores adecuados los catalizadores de alcoxilación amínicos, en particular dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de los mismos.

Catalizadores de alcoxilación considerados preferentes son KOH y catalizadores de alcoxilación amínicos. Puesto que al utilizar KOH como catalizador de alcoxilación el poliéter debe ser primero neutralizado y la sal de potasio que

se produce debe ser separada, la utilización de catalizadores de alcoxilación amínicos se considera especialmente preferente. Los catalizadores de alcoxilación amínicos preferentes son seleccionados del grupo que contiene dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de los mismos, de forma especialmente preferente imidazol.

- 5 De acuerdo con la invención, para producir el componente C), junto con orto -toluileno diamina, pueden utilizarse otros co-iniciadores distintos de la orto -toluileno amina. La orto - toluileno diamina (o - TDA) es equivalente a la vicinal - toluileno - diamina (vic-TDA) y comprende los isómeros 2,3-TDA, 3,4-TDA y mezclas de los mismos. El contenido de meta - TDA que puede encontrarse presente en cantidades residuales en la TDA utilizada asciende preferentemente a menos del 20 % en peso, en particular a menos del 10 % en peso, de forma especialmente
10 preferente a menos del 5 % en peso, referido a la cantidad en peso del iniciador TDA (residuo: orto-TDA).

- Como otras moléculas co-iniciadoras se consideran por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adipico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, eventualmente N-mono-, N,N- y N,N'-dialquil -sustituidas, con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como eventualmente etilendiamina mono- y dialquil- sustituida, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- así como 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,4- y 2,6-tolulendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano.

- Como otras moléculas co-iniciadoras se consideran 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. Preferentemente se utilizan alcoholes divalentes o polivalentes, como etanodiol, propanodiol-1,2 y - 1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrito, sorbitol y sacarosa. Se consideran preferentes las aminas primarias mencionadas anteriormente.

- Preferentemente, como iniciador para el componente C) se utiliza exclusivamente orto - TDA. Si se utilizan otros co - iniciadores, entonces esto tiene lugar preferentemente en una cantidad de 0,001 a 20 % en peso, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de todos los iniciadores utilizados para la producción del componente C).

- De acuerdo con la invención, en el paso c1) tiene lugar la reacción de orto - TDA con al menos un óxido de alquileo que comprende óxido de etileno, donde el contenido de óxido de etileno asciende a más del 20 % en peso, referido a la cantidad en peso de los óxidos de alquileo que reaccionan en el paso c1), y a continuación en el paso c2) tiene lugar la reacción del producto de reacción de la etapa c1) con al menos un óxido de alquileo que comprende óxido de propileno, donde el contenido de óxido de 1, 2 - propileno asciende a más del 20 % en peso, referido a la cantidad en peso de los óxidos de alquileo que reaccionan en el paso c2), donde el paso c2) tiene lugar en presencia de un catalizador.

- En el marco del paso c1), el contenido de óxido de etileno se ubica preferentemente entre 40 y 100 % en peso, referido a la cantidad en peso de todos los óxidos de alquileo que reaccionan en el paso c1), en particular entre 50 y 100 % en peso, de forma especialmente preferente entre 60 y 100 % en peso, de forma completamente preferente entre 70 y 100 % en peso y en particular asciende a 100 % en peso, es decir, de forma completamente preferente, en el marco del paso c1) reacciona exclusivamente óxido de etileno. La cantidad en peso faltante para el 100 % en peso preferentemente es óxido de 1,2-propileno.

- En el marco del paso c2), el contenido de óxido de 1,2 propileno se ubica preferentemente entre 40 y 100 % en peso, referido a la cantidad en peso de todos los óxidos de alquileo que reaccionan en el paso c2), en particular entre 50 y 100 % en peso, de forma especialmente preferente entre 60 y 100 % en peso, de forma completamente preferente entre 70 y 100 % en peso y en particular asciende a 100 % en peso, es decir, de forma completamente preferente, en el marco del paso c2) reacciona exclusivamente óxido de 1,2 propileno. La cantidad en peso faltante para el 100 % en peso preferentemente es óxido de etileno.

Junto con los óxidos de alquileo mencionados, óxido de etileno en el paso c1) y óxido de 1, 2 propileno en el paso c2), tanto en el paso c1) como también en el paso c2) pueden reaccionar otros óxidos de alquileo, en tanto se tengan en cuenta las relaciones de cantidades preferentes o de acuerdo con la invención.

- Otros óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- así como de 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden utilizarse de forma individual, alternándose unos detrás de otros o como mezclas. Las relaciones de cantidades indicadas se refieren al peso total de los óxidos de alquileo que reaccionan en el marco del respectivo paso. Los óxidos de alquileo considerados como preferentes para el componente C) presentan de 2 a 6 átomos de carbono, en particular de 2 a 4.

La proporción total de óxido de etileno de los polieteroles utilizados en el marco del componente C) generalmente es > 2 % en peso, preferentemente > 5 % en peso, de forma especialmente preferente > 10 % en peso y en particular > 12.5 % en peso, referido a la parte del óxido de alquileño total. La proporción total de óxido de etileno de los polioles de poliéter utilizados en el marco del componente C) generalmente es < 90 % en peso, preferentemente < 70 % en peso, de forma especialmente preferente < 50 % en peso y en particular < 30 % en peso, referido a la cantidad en peso total de todos los óxidos de alquileño que reaccionaron. De manera completamente preferente, en el marco del componente C), como óxido de alquileño se utiliza exclusivamente óxido de etileno y óxido de 1,2 propileno.

Los polioles de poliéter utilizados en el marco del componente C) presentan preferentemente una funcionalidad preferentemente de 2 a 6 y en particular de 2 a 5 y pesos moleculares de promedio en número preferentemente de 150 a 3000, de forma especialmente preferente de 200 a 1500 y en particular de 250 a 750. El índice OH de los polioles de poliéter del componente C) se ubica preferentemente entre 800 y 150, preferentemente entre 600 y 250 y en particular entre 500 y 300 mg KOH/g.

En general, la parte del componente C) se ubica entre 1 y 50 % en peso, preferentemente entre 2 y 40 % en peso, de forma especialmente preferente entre 5 y 30 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H).

Componente D)

De acuerdo con la invención, como componente D) pueden utilizarse uno o varios polioles que se diferencien de aquellos de los componentes B) y C). Como polioles D) adecuados se consideran en particular los polioles de poliéter y los polioles de poliéster.

Los polioles de poliéster adecuados que se diferencian de los polioles de poliéter B) modificados en el ácido graso, pueden producirse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y alcoholes polivalentes, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 2 a 6 átomos de carbono.

Como ácidos dicarboxílicos se consideran en particular: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decano-dicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Se utilizan igualmente derivados de esos ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo tereftalato de dimetilo. Los ácidos deicarboxílicos pueden utilizarse tanto de forma individual como también en una mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden emplearse también derivados correspondientes de los ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se utilizan preferentemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en una mezcla o de forma separada. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se utilizan preferentemente mezclas de ácidos dicarboxílicos del ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidades por ejemplo de 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes divalentes y polivalentes, en particular dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2 - así como 1,3 -propanodiol, dipropilenglicol, 1,4 - butanodiol, 1,5 -pentanodiol, 1,6- hexanodiol, 1, 10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, y pentaeritritol. Preferentemente se utilizan etanodiol, dietilenglicol, 1,4 - butanodiol, 1,5 - pentanodiol, 1,6 -hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, en particular mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5 -pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden utilizarse además polioles de poliéster provenientes de lactonas, por ejemplo. ε-caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω- hidroxí caprónico.

Para producir los otros polioles de poliéster para el componente D) se consideran también sustancias iniciales con base biológica y/o sus derivados, como por ejemplo aceite de ricino, poli hidroxí - ácidos grasos, ácido ricinoleico, aceites hidroxilo modificados, aceite de semilla de uva, aceite de alcaravea negra, aceite de curcubitáceas, 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 nuez de macadamia, aceite de palta, aceite de espinoso amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos hidroxilo - modificados y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúico, ácido nerviónico, ácido linoleico, ácido α- y γ-linoleico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

En una forma de ejecución especialmente preferente, en el marco del componente D) no se hace reaccionar ningún poliol de poliéster.

De manera alternativa o adicional, como componente D) pueden reaccionar además uno o varios polioles de poliéter. Los polieteroles D) pueden producirse según métodos conocidos, por ejemplo a través de la polimerización aniónica de uno o de varios óxidos de alquileño con 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos alcalinos, como

hidróxido de sodio o de potasio, alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de alcoxilación amínicos, como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y/o derivados de imidazol, utilizando al menos una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos, o a través de polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro o tierra activada.

Óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo el tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- así como de 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden utilizarse de forma individual, alternándose unos detrás de otros o como mezclas. Óxidos de alquileo considerados como preferentes son el óxido de propileno y el óxido de etileno, donde el óxido de propileno se considera como especialmente preferente.

Como moléculas iniciadoras se consideran por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adipico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, eventualmente N-mono-, N,N- y N,N'-dialquil -sustituidas, con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como eventualmente etilendiamina mono- y dialquil- sustituida, dietilentriamina, trientetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- así como 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano. Se consideran especialmente preferentes las aminas diprimarias mencionadas, por ejemplo etilendiamina.

Como moléculas iniciadoras se consideran 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 amoniaco.

Preferentemente se utilizan alcoholes divalentes o polivalentes, como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrito, sorbitol y sacarosa.

En general, la parte del componente D) se ubica entre 0 y 35 % en peso, preferentemente entre 0 y 25 % en peso, de forma especialmente preferente entre 0 y 15 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H). De forma especialmente preferente no se utiliza en absoluto ningún otro poliol D), es decir que la parte del componente D) en el componente poliol, de forma completamente preferente, asciende a 0 % en peso.

Componente E)

Como agentes ignífugos E) pueden utilizarse en general los agentes ignífugos conocidos por el estado del arte. Agentes ignífugos adecuados son por ejemplo ésteres bromados, éteres bromados (Ixol) o alcoholes bromados como dibromo neopentil alcohol, tribromo neopentil alcohol y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados, como 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, éster dietílico de ácido fosfónico dietanolaminometilo, así como polioles ignífugos que contienen halogenuros, habituales en el comercio. Como otros fosfatos o fosfonatos pueden utilizarse fosfonato de dietil etano (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetil propilo (DMPP), fosfonato de difenil cresilo (DPK), como agentes ignífugos líquidos.

Además de los agentes ignífugos ya mencionados pueden emplearse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, agentes auxiliares que contienen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, óxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito exfoliado o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo fosfatos de amonio y melamina, así como eventualmente almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, fosfito exfoliado y eventualmente poliésteres aromáticos para volver antideflagrantes las espumas rígidas de poliuretano.

Los agentes ignífugos considerados como preferentes no presentan grupos reactivos a los grupos isocianato. De manera preferente, los agentes ignífugos son líquidos a temperatura ambiente. Se consideran especialmente preferentes TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK.

En general, la parte de los agentes ignífugos E) se ubica entre 0 y 30 % en peso. Preferentemente, el componente E se utiliza en una parte de al menos 1 % en peso, de forma especialmente preferente al menos al 5 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H). Por otra parte, el componente E se utiliza preferentemente en una parte de como máximo 20 % en peso, de forma especialmente preferente como máximo de 15 % en peso, referido a la suma de los componentes B) a H).

Componente F)

Entre los agentes sopladores F) que se utilizan para producir espumas rígidas de poliuretano figuran preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Éstos reaccionan con grupos isocianato formando

dióxido de carbono y, en el caso del ácido fórmico, formando dióxido de carbono y monóxido de carbono. Puesto que esos agentes sopladores liberan el gas a través de una reacción química con los grupos isocianato, los mismos se denominan también como agentes sopladores químicos. Pueden emplearse además agentes sopladores físicos como hidrocarburos con bajo punto de ebullición. Se consideran adecuados en particular los líquidos que son inertes con respecto a los poliisocianatos A) y que presentan puntos de ebullición inferiores a 100 °C, preferentemente inferiores a 50 °C a presión atmosférica, de manera que se evaporan bajo la influencia de la reacción exotérmica de poliadición. Ejemplos de líquidos de esa clase, utilizados de forma preferente, son los alcanos, como heptano, hexano, n- e iso- pentano, preferentemente mezclas técnicas de n- e iso- pentanos, n- e iso- butano y propano, cicloalcanos, como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres, como furano, éter de dimetilo y éter de dietilo, cetonas, como acetona y metil etil cetona, ésteres etílicos de ácidos carboxílicos, como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. Pueden utilizarse también mezclas de los líquidos con bajo punto de ebullición mencionados entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Se consideran adecuados además los ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido rinoleico y compuestos que contengan grupos carboxilo.

Preferentemente no se utilizan hidrocarburos halogenados como agentes sopladores. De manera preferente, como agentes sopladores se utilizan agua, mezclas de ácido fórmico - agua, o ácido fórmico; agentes sopladores químicos especialmente preferentes son las mezclas de ácido fórmico - agua, así como el agua. Preferentemente, como agentes sopladores físicos se utilizan pentaisómeros, en particular n -pentano y/o ciclopentano, así como mezclas de pentaisómeros.

Se consideran completamente preferentes los agentes sopladores del componente F), seleccionados del grupo compuesto por agua, ácido fórmico y pentano, en particular del grupo agua y pentano. Se considera expresamente preferente como componente F) una mezcla de agua y pentano.

Los agentes sopladores se encuentran disueltos de forma completa o parcial en el componente poliol (es decir, B+C+D+E+F+G+H) o son agregados directamente antes del espumado del componente poliol mediante un mezclador estático. Usualmente, el agua, las mezclas de ácido fórmico - agua o el ácido fórmico se encuentran presentes disueltos de forma completa o parcial en el componente poliol. El agente soplador físico (por ejemplo pentano) y eventualmente el resto del agente soplador químico es dosificado "en línea", es decir, inmediatamente antes de la producción del material de espuma.

Al componente poliol se agrega en el lugar pentano, eventualmente una parte del agente soplador químico, así como de forma parcial o completa el catalizador. Los adyuvantes y aditivos, así como también los agentes ignífugos, ya se encuentran contenidos en la mezcla de poliol.

La cantidad utilizada de agente soplador, así como la mezcla de agentes sopladores, se ubica entre 1 y 45 % en peso, preferentemente entre 1 y 30 % en peso, de forma especialmente preferente entre 1,5 y 20 % en peso, respectivamente referido a la suma de los componentes B) a H).

Si como agente soplador se utiliza agua, ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico - agua, entonces, de manera preferente, el componente poliol (B+C+D+E+F+G+H) se agrega en una cantidad de 0,2 a 10 % en peso, referido al componente B). El agregado del agua, del ácido fórmico o de la mezcla de ácido fórmico - agua puede tener lugar en combinación con la utilización de los otros agentes sopladores descritos. Preferentemente se utiliza agua o una mezcla de ácido fórmico - agua en combinación con pentano.

Componente G

Como catalizadores G) para producir las espumas rígidas de poliuretano se emplean en particular compuestos que aceleran en gran medida la reacción de los compuestos de los componentes B) a H) que contienen átomos de hidrógeno activos, en particular grupos hidroxilo, con los poliisocianatos A).

Convenientemente se utilizan catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- así como N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N,N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N,N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2).octano(dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)- etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-shexahidrotiazina, y trietilenodiamina. Sin embargo, se consideran adecuadas también las sales de metales, como cloruro de hierro(II), cloruro de cinc, octoato de plomo y preferentemente las sales de

estaño, como octoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutil estaño, así como en particular mezclas de aminas terciarias y sales de estaño orgánicas.

Como catalizadores se consideran además: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetra alquil amonio, como hidróxido de tetra metil amonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio y 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 eventualmente grupos OH laterales. Preferentemente se utilizan de 0,001 a 10 partes en peso de catalizador, así como de combinación de catalizador, referido (es decir, calculado) en 100 partes en peso del componente B). También es posible dejar que las reacciones se desarrollen sin catálisis. En ese caso se aprovecha la actividad catálítica de los polioles iniciados con aminas.

Si durante el espumado se utiliza un mayor excedente de polisocianato, como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO excedentes entre sí se consideran además: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones de amonio o sales de metales alcalinos, en especial carboxilatos de amonio o de metales alcalinos, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR resistentes a las llamas, las cuales preferentemente se emplean en la espuma rígida técnica, por ejemplo en la construcción, como placas de amortiguación o paneles sándwich.

De manera conveniente, los catalizadores se utilizan en la cantidad activa más reducida. La parte del componente G) en la cantidad total de los componentes B) a H) preferentemente se ubica entre 0,001 y 15 % en peso, en particular entre 0,01 y 10 % en peso, referido respectivamente a la cantidad en peso de los componentes B) a H).

Puede accederse a otros datos sobre las sustancias iniciales mencionadas y sobre otras sustancias iniciales a través de las publicaciones especializadas, por ejemplo en el manual sobre plásticos Kunststoffhandbuch, tomo VII, Polyurethane, Carl Hanser, de la editorial Verlag München, Viena, ediciones 1, 2 y 3; 1966, 1983 y 1993.

Componente H

A la mezcla de reacción para producir las espumas rígidas de poliuretano se pueden agregar eventualmente otros adyuvantes y/o aditivos H). Pueden mencionarse por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, agentes de carga, colorantes, pigmentos, agentes antihidrólisis, sustancias que actúan de forma fungistática y bacteriostática.

Como sustancias tensioactivas se consideran por ejemplo compuestos que sirven como ayuda para la homogeneización de las sustancias iniciales y que eventualmente también son adecuados para regular la estructura celular de las sustancias plásticas. Pueden mencionarse por ejemplo emulsionantes, 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 del ácido oleico, dietanolamina del ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio ácido disulfónico de dodecilbenceno o dinaftil metano y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como polimerizados mixtos de siloxano oxalquilenos y otros organo polisiloxanos, alquil fenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, como parafinas, alcoholes grasos y dimetil polisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsificante, la estructura celular y/o para estabilizar la espuma son adecuados además los acrilatos oligoméricos antes descritos con radicales polioxilquilenos y fluoralcenos, como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se utilizan generalmente en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 5 partes en peso, referido al peso de los componentes B) a H).

Como agentes de carga, en particular agentes de carga que actúan a modo de refuerzo, se entienden los agentes de carga habituales, orgánicos e inorgánicos, reforzadores, agentes de peso, medios para mejorar el comportamiento de abrasión en revestimientos pigmentados, agentes de revestimiento, etc. A modo de ejemplo, de forma individual, pueden mencionarse: agentes de carga inorgánicos, como minerales silíceos, por ejemplo silicatos de capa como antigorita, serpentina, hornablenda, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, como caolina, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales de metales, como tiza, espato pesado y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de cinc, así como vidrio, entre otros. De manera preferente se utilizan caolina (arcilla de China), silicato de aluminio y co-precipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos naturales y sintéticos, como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de diferentes longitudes, las cuales eventualmente pueden estar alisadas. Como agentes de carga orgánicos se consideran por ejemplo: carbono, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polimerizados por injerto, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliácido nitrilo, de poliuretano, y de poliéster en base a ésteres dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y en particular fibras de carbono.

Los agentes de carga inorgánicos y orgánicos pueden utilizarse de forma individual o como mezclas y, ventajosamente, se agregan a la mezcla de reacción en cantidades de 0,5 - 50 % en peso, preferentemente de 1 - 40 % en peso, referido al peso de los componentes B) a H), donde sin embargo el contenido de esterillas, telas no

tejidas y tejidos de fibras naturales y sintéticas pueden alcanzar valores de hasta 80 % en peso, referido al peso de los componentes B) a H).

- 5 Información más detallada sobre los otros adyuvantes y aditivos habituales mencionados anteriormente puede consultarse en las publicaciones especializadas, por ejemplo en la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" tomo XVI, Polyurethanes, partes 1 y 2, de la editorial Interscience Publishers 1962, así como 1964, o en el manual sobre plásticos Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, tomo VII, de la editorial Hanser Verlag, München, Viena, ediciones 1 y 2, 1966 y 1983.

El componente polioliol de la presente invención se compone preferentemente de los siguientes componentes:

- 10 20 a 90 % en peso del componente B),
1 a 50 % en peso del componente C),
0 a 35 % en peso del componente D),
0 a 30 % en peso del componente E),
eventualmente 1 a 45 % en peso del componente (F),
0,001 a 15 % en peso del componente G), y
15 0,01 a 10 % en peso del componente H),

respectivamente definido del modo antes indicado y referido respectivamente al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100 % en peso.

De manera especialmente preferente, el componente polioliol de acuerdo con la invención se compone de

- 20 30 a 70 % en peso del componente B),
2 a 40 % en peso del otro componente C),
0 a 25 % en peso del componente D),
1 a 20 % en peso del componente E),
eventualmente de 1 a 30 % en peso del componente (F),
0,01 a 10 % en peso del componente G), y
25 0,01 a 5 % en peso del componente H),

respectivamente definido del modo antes indicado y referido respectivamente al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100 % en peso.

De manera especialmente preferente, la parte del componente D) asciende a 0 % en peso.

- 30 Para producir las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con la invención, los poliisocianatos A) orgánicos, los polioles de poliéter B) modificados en el ácido graso, los polioles de poliéster C) especiales, eventualmente los polieteroles D) y los otros componentes E) a H) se mezclan en cantidades tales, que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos A) para la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B), eventualmente C, así como D) a H), se ubica entre 1 y 6:1, preferentemente entre 1,05 y 2,5:1 y en particular entre 1,1 y 1,8:1.
- 35 Las espumas rígidas de poliuretano, de manera ventajosa, se producen según el método one shot (de bombeo y dosificado en una sola etapa), por ejemplo con la ayuda de tecnología de alta presión o de baja presión en moldes de formación abiertos o cerrados, por ejemplo en moldes de formación metálicos. Para producir paneles es habitual también la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre cintas transportadoras adecuadas.

Los componentes iniciales son mezclados a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C y en particular de 20 a 35 °C, y son introducidos en el molde abierto o eventualmente cerrado bajo presión aumentada o, en el caso de una estación de trabajo continua, son aplicados sobre una cinta que recibe la masa de reacción. El mezclado, tal como ya se ha mencionado, puede realizarse mecánicamente mediante un agitador o mediante un transportador sin fin agitador. De manera conveniente, la temperatura del molde se ubica entre 20 y 110 °C, preferentemente entre 30 y 70 °C y en particular entre 40 y 60 °C.

Las espumas rígidas de poliuretano producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una densidad de 15 a 300 g/l, preferentemente de 20 a 100 g/l y en particular de 25 a 60 g/l.

Ejemplos

- 10 A continuación se mencionan algunos ejemplos para explicar la invención. Los ejemplos se utilizan sólo con fines ilustrativos y en ningún caso deben limitar el alcance de las reivindicaciones.

Poliol de poliéter 1 modificado en el ácido graso

- 15 42,5 kg de glicerina, 0,2 kg de imidazol, 68,7 g de sacarosa, así como 54,0 kg de biodiesel se prepararon a 25 °C en un reactor. A continuación, éste fue inertizado con nitrógeno. El recipiente fue calentado a 130 °C y se dosificaron 234,5 kg de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 2 horas fue evacuado bajo vacío completo a 100°C por 60 minutos y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 382 g de producto.

El poliol de poliéter 1 modificado en el ácido graso obtenido presentó los siguientes valores característicos: Índice OH: 414,0 mg KOH/g; viscosidad, DIN 53018 (25 °C): 3720 mPa.s; índice de acidez: inferior a 0,001 mg KOH/g; contenido de agua: 0,007%.

- 20 Polioli de poliéter 1

- 25 99,6 kg de vic-toluileno diamina fueron preparados a 25 °C en un reactor. A continuación, éste fue inertizado con nitrógeno. El recipiente fue calentado a 140 °C y se dosificó una mezcla de 68,4 kg de óxido de etileno y 47,5 kg de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 4 horas fue evacuado bajo vacío completo durante 90 minutos y al mismo tiempo la temperatura se bajó a 25 °C. A esa temperatura se añadieron a continuación 2,1 kg de solución acuosa de KOH al 50 % en peso y se inertizó nuevamente con nitrógeno. El recipiente fue calentado a 140 °C y se dosificaron otros 232,8 kg de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 1 hora fue evacuado bajo vacío completo por 90 minutos y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 397,0 kg de producto.

- 30 El "polioli de poliéter 1" obtenido presentó los siguientes valores característicos: Índice OH: 402,5 mg KOH/g; viscosidad, DIN 53018 (25 °C): 13292 mPas; índice de acidez: inferior a 0,01 mg KOH/g; contenido de agua: inferior a 0,01 %.

Polioli de poliéter 2 (V)

- 35 113 kg de vic-toluileno diamina fueron preparados a 25 °C en un reactor. A continuación, éste fue inertizado con nitrógeno. El recipiente fue calentado a 138 °C y se dosificaron 150 kg de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 2 horas la temperatura se bajó a 95 °C, se agregaron 0,44 kg de imidazol y se inertizó nuevamente con nitrógeno. A esa temperatura se dosificaron a continuación otros 234,8 kg de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 3 horas fue evacuado bajo vacío completo por 90 minutos y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 453 kg de producto.

- 40 El "polioli de poliéter 2" obtenido presentó los siguientes valores característicos: Índice OH: 403,0 mg KOH/g; viscosidad, DIN 53018 (25 °C): 40948 mPa.s; índice de acidez: inferior a 0,01 mg KOH/g; contenido de agua: inferior a 0,01 %.

Ejemplo comparativo 1

- 45 A partir de 61,65 partes en peso del polioli de poliéter 1 modificado en el ácido graso, 20,0 partes en peso del polioli de poliéter 2 (V), 15,0 partes en peso de tris-2-clorisopropilfosfato (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua, a través de mezclado, fue producido un componente polioli.

El componente polioli fue estable en cuanto a las fases a 20 °C. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia

de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 131. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de curado ascendió a 45 ± 1 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de $37 \pm 1 \text{ kg/m}^3$.

Ejemplo comparativo 2

5 A partir de 66,65 partes en peso del polioli de poliéter 1 modificado en el ácido graso, 15,0 partes en peso del polioli de poliéter 2 (V), 15,0 partes en peso de tris-2-clorisopropilfosfato (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua, a través de mezclado, fue producido un componente polioli.

10 El componente polioli fue estable en cuanto a las fases a 20 °C. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 132. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de curado ascendió a 45 ± 1 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de $37 \pm 1 \text{ kg/m}^3$.

15 Ejemplo 1

A partir de 61,65 partes en peso del polioli de poliéter 1 modificado en el ácido graso, 20,0 partes en peso del polioli de poliéter 1, 15,0 partes en peso de tris-2-clorisopropilfosfato (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 parte en peso de agua, a través de mezclado, fue producido un componente polioli.

El componente polioli fue estable en cuanto a las fases a 20 °C. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 132. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de curado ascendió a 45 ± 1 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de $37 \pm 1 \text{ kg/m}^3$.

Ejemplo 2

A partir de 66,65 partes en peso del polioli de poliéter 1 modificado en el ácido graso, 15,0 partes en peso del polioli de poliéter 1, 15,0 partes en peso de tris-2-clorisopropilfosfato (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua, a través de mezclado, fue producido un componente polioli.

El componente polioli fue estable en cuanto a las fases a 20 °C. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 132. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de curado ascendió a 45 ± 1 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de $37 \pm 1 \text{ kg/m}^3$.

Medición de la fragilidad

La medición de la fragilidad se realizó con la prueba de la varilla. La medición tuvo lugar 3; 4; 5; y 6 minutos después de iniciarse el mezclado de 80 g de la mezcla de reacción de los componentes A a H en un vaso de laboratorio de polipropileno con el volumen de 1,15 l.

Para la medición, una varilla de acero con un casquete esférico de 10 mm de radio, con una velocidad de la prueba de 100 mm/minuto, se introdujo a una profundidad de 10 mm en el hongo de espuma producido. Cada medición se realizó en un lugar diferente, a la misma distancia con respecto al centro de la superficie de la espuma. Eventualmente se tomó nota de una rotura de la superficie de la espuma en el caso de la medición correspondiente.

45 Medición de la altura de la aguja

80 g de la mezcla de reacción de los componentes A a H se mezcló en un vaso de cartón con el volumen 0,735 l. Al momento del tiempo de curado regulado, un alfiler fue presionado en la espuma, en el borde superior del vaso. Después de que hubo finalizado el proceso ascendente del hongo de la espuma de poliuretano pudo observarse la diferencia de longitud entre el borde del vaso y la aguja con una regla.

Medición de la viscosidad

Las viscosidades medidas se determinaron de forma análoga a DIN 53018, a 20 °C.

Medición del comportamiento de flujo

- 5 Para la medición se utilizó un tubo flexible transparente, enrollado de forma plana, de poliamida. En el estado plano, el tubo flexible poseía una anchura de 7,0 cm y en el estado abierto un diámetro de 4,5 cm. Para el llenado con la mezcla de reacción, el tubo flexible se desenrolló aproximadamente en 100 cm de la bobina y se fijó en un soporte, aproximadamente 30 cm por encima de la mesa de laboratorio. Un embudo de cuello ancho en el extremo superior de la abertura del tubo flexible fue utilizado para un llenado sencillo, y una brida para cables por debajo del embudo posibilitó un cierre hermético al aire del tubo flexible, inmediatamente después del llenado.
- 10 Para la medición, 100 g de la mezcla de reacción de los componentes A a H se mezclaron bien en un vaso de cartón con el volumen 0,735 l por 7 segundos a 1500 U/min y directamente a continuación se hizo precipitar por 10 segundos en el tubo flexible. A continuación, de forma inmediata, el lado abierto del tubo fue cerrado con la brida para cables, de manera que la espuma en expansión fue forzada a fluir a través del tubo plano en la dirección de la bobina. Inmediatamente después, el vaso fue pesado nuevamente con la mezcla de reacción restante, para determinar la cantidad de material exacta que se encontraba presente en el tubo flexible. Después de la expansión completa de la espuma se tomó nota en cm del trayecto de flujo recorrido.
- 15

En base a los datos mencionados, la longitud teórica del tubo flexible pudo calcularse del siguiente modo:

$$100 \text{ g} \cdot \text{trayecto de flujo [cm]}$$

$$\text{longitud teórica del tubo flexible [cm]} = \frac{\text{cantidad de material alrededor del tubo flexible [g]}}{100 \text{ g} \cdot \text{trayecto de flujo [cm]}}$$

- 20 Los resultados de los ensayos se resumen en la tabla 1:

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2
Poliol de poliéter 1 modificado en el ácido graso	61,65	61,65	66,65	66,65
Poliol de poliéter 1	20		15	
Poliol de poliéter 2 (V)		20		15
TCP	15	15	15	15
Tegostab B 8443	2	2	2	2
solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol	0,5	0,5	0,5	0,5
agua	0,85	0,85	0,85	0,85
tiempo de curado [s]	46	45	45	46
densidad aparente [kg/m ³]	37,1	36,8	37,0	36,7
viscosidad del componente polioli, 20 °C [mPa*s]	3160	3570	3000	3300

altura de la aguja [cm]	2,3	2,5	2,3	2,5
longitud teórica de la espuma [cm] =	138	134	137	135
rotura en la superficie después de 3,0 min	no	sí	no	no
rotura en la superficie después de 4,0 min	no	sí	no	sí
rotura en la superficie después de 5,0 min	sí	sí	sí	sí
rotura en la superficie después de 6,0 min	sí	sí	sí	sí

Los ejemplos comparativos 1 y 2 corresponden a formulaciones corrientes, conocidas por el estado del arte.

5 El ejemplo 1 y el ejemplo 2, en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2, de manera llamativa, muestran una altura de la aguja más reducida. La altura de la aguja es una medida para la compresión posterior de la espuma después del curado. Las alturas de la aguja reducidas, por ejemplo en el caso del procesamiento continuo para producir elementos compuestos con capas externas rígidas, se consideran ventajosas en cuanto a la resistencia a la presión en la dirección ascendente, ya que las celdas, en esa dirección, se presentan comprimidas en menor grado que en el caso de alturas de la aguja más elevadas.

10 El ejemplo 1 y el ejemplo 2, en comparación con los ejemplos comparativos 1 y 2, de manera llamativa, muestran también un comportamiento menos frágil, lo cual puede observarse en la prueba a través de una rotura posterior de la superficie.

15 Los sistemas producidos en base al ejemplo 1 y al ejemplo 2, de manera llamativa, muestran además valores un poco más elevados en la longitud teórica del tubo flexible que los sistemas producidos en base al ejemplo comparativo 1 y al ejemplo comparativo 2. La longitud teórica del tubo flexible caracteriza el flujo de material de la espuma que se encuentra en expansión. Los valores más elevados generalmente son ventajosos, ya que el llenado completo de espuma de las piezas moldeadas puede tener lugar con mayor facilidad.

Además, el ejemplo 1 y el ejemplo 2, en comparación con el ejemplo comparativo 1 y con el ejemplo comparativo 2, muestran viscosidades que pueden procesarse sin problemas de mezclado en las instalaciones de banda doble tradicionales.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, el cual comprende la reacción de

- A) al menos un poliisocianato,
- 5 B) al menos un poliol de poliéter modificado en el ácido graso,
- C) al menos un poliol de poliéter,
- D) eventualmente uno o varios polioles que se diferencian de aquellos de los componentes B) y C),
- E) eventualmente uno o varios agentes ignífugos,
- F) uno o varios agentes sopladores,
- 10 G) uno o varios catalizadores, y
- H) eventualmente otros adyuvantes y/o aditivos,

caracterizado porque el componente C) se obtiene a través de un procedimiento que comprende

c1) la reacción de orto - toluileno diamina y eventualmente otros co-iniciadores con al menos un óxido de alquileo que comprende óxido de etileno, donde el contenido de óxido de etileno asciende a más del 20 % en peso, referido a la cantidad en peso de los óxidos de alquileo, y a continuación

c2) la reacción del producto de reacción de la etapa c1) con al menos un óxido de alquileo que comprende óxido de propileno, donde el contenido de óxido de 1,2 -propileno asciende a más de 20 % en peso, referido a la cantidad en peso de los óxidos de alquileo, en presencia de un catalizador.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el componente B) contiene al menos un producto de reacción de

- B1) 15 a 63 % en peso de uno o de varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,
- B2) 2 a 30 % en peso de uno o de varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácidos grasos,
- B3) 35 a 83 % en peso de uno o de varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C,

referido respectivamente a la cantidad en peso de los componentes B1) a B3), resultando el 100 % en peso.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, donde los polioles o poliaminas del componente B1) están seleccionados del grupo compuesto por azúcares, pentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano, glicerina, toluileno diamina, etileno diamina, etilenglicol, propilenglicol y agua.

4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, donde el componente B1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa.

5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente B2) contiene una mezcla de ácido oleico y derivado de ácido oleico.

6. Espumas rígidas de poliuretano según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, donde el óxido de alquileo del componente B3) es óxido de propileno.

7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente B) presenta un índice OH de 200 a 700 mg KOH/g.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, donde el componente B) presenta una funcionalidad de 2,5 a 8.

9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, donde para producir el componente B) se utiliza también un catalizador de alcoxilación.

10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, donde en el marco del paso c1), como iniciador, se utiliza exclusivamente orto - toluileno diamina.
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, donde en el marco del paso c1) se hace reaccionar de 50 a 100 % en peso de óxido de etileno, referido a la cantidad total de todos los óxidos de alquileno.
- 5 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, donde en el marco del paso c2) se hace reaccionar de 70 a 100 % en peso de 1,2 - óxido de propileno, referido a la cantidad total de todos los óxidos de alquileno.
13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, donde el componente C) se utiliza en una proporción de 1 a 50 % en peso, referido a la suma de los componentes B a H.
- 10 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, donde no se utiliza un poliol D) que se diferencie de los componentes B) y C).
- 15 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, donde el componente E) se utiliza en una proporción de 0 a 30 % en peso, referido a la suma de los componentes B a H.
16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, donde el componente E) es exclusivamente tris-(2-cloropropil) fosfato (TCPP).
17. Espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato, las cuales pueden obtenerse según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16.
18. Utilización de las espumas rígidas de poliuretano o de las espumas rígidas de poliisocianurato según la reivindicación 17 para producir paneles sándwich con capas superiores rígidas o flexibles.
- 20 19. Mezcla de polioles que contiene los componentes B), C), así como eventualmente D), E), F) G) y H), respectivamente como se definen en las reivindicaciones 1 a 16.
20. Mezcla de polioles según la reivindicación 19, la cual contiene
 - de 20 a 90 % en peso de los polioles de poliéter B) modificados en el ácido graso,
 - de 1 a 50 % en peso de los polioles de poliéter C),
 - 25 de 0 a 35 % en peso de los polioles D),
 - de 0 a 30 % en peso de agentes ignífugos E),
 - de 0,001 a 15 % en peso de los catalizadores G),
 - de 0,01 a 10 % en peso de los adyuvantes y/o aditivos H),
 - eventualmente de 1 a 45 % en peso de agentes sopladores (F),
- 30 referido respectivamente al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100 % en peso.