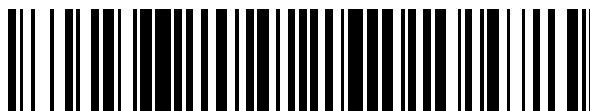


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 009**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/09	(2006.01)
B32B 27/40	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/50	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2012 PCT/EP2012/056485**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12140025**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2012 E 12712682 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2697296**

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

30 Prioridad:

15.04.2011 EP 11162679

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

21.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TOMOVIC, ZELJKO;
JACOBMEIER, OLAF y
KAMPF, GUNNAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 626 009 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 El objeto de la presente invención consiste en un método para producir espumas rígidas de poliuretano y en espumas rígidas de poliuretano producidas según el método de acuerdo con la invención, así como en un componente polioliol.

Las espumas rígidas de poliuretano ya se conocen desde hace tiempo y han sido descritas numerosas veces. Las espumas rígidas de poliuretano se utilizan principalmente para el aislamiento térmico, por ejemplo en equipos de frío, medios de transporte o edificios, así como para producir elementos de construcción, en particular elementos de tipo sándwich.

10 Un campo de utilización esencial de las espumas rígidas de poliuretano son los elementos compuestos. La producción de elementos compuestos, en particular a partir de capas de cubierta metálicas y de un núcleo de materiales esponjosos a base de isocianato, mayormente de materiales esponjosos de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), denominados con frecuencia también como elementos tipo sándwich, en instalaciones de doble cinta, se practica actualmente a gran escala. Junto con los elementos de tipo sándwich para el aislamiento de
15 almacenes frigoríficos, cada vez cobran mayor importancia los elementos con capas de cubierta de color para realizar fachadas de los más diversos edificios. Como capas de cubierta, junto con chapas de acero revestidas, se emplean también chapas de acero inoxidable, de cobre o de aluminio.

20 Es importante que las espumas rígidas de poliuretano llenen las cavidades de modo uniforme y sin rechupes, de manera que a través de una unión lo mejor posible con las capas de cubierta, se produzca una construcción estable que se encarga de un buen aislamiento térmico. Para impedir puntos vacíos de espuma, la mezcla de reacción de PU que puede producir espuma debe ser introducida en un período breve en la cavidad aislante. Para el esponjado de los objetos de esa clase generalmente se utilizan máquinas de baja presión o, preferentemente, máquinas de alta presión.

25 Una vista de conjunto a modo de un resumen sobre la producción de espumas rígidas de poliuretano y su utilización como capa de cubierta o capa del núcleo en elementos compuestos, así como su aplicación como capa aislante en la tecnología vinculada a la refrigeración o a la calefacción, se encuentra por ejemplo en el manual sobre materiales plásticos "Polyurethane", Kunststoff-Handbuch, tomo 7, tercera edición, 1993, publicado por el Dr. Günter Oertel, de la editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich/Viena.

30 Espumas rígidas de poliuretano adecuadas pueden producirse de forma conocida a través de la reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o con varios compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos en presencia de agentes sopladores, catalizadores y eventualmente adyuvantes y/o aditivos.

35 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos a los grupos isocianato, en la producción de los poliuretanos se utilizan preferentemente alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster. La selección de los polioles se realiza en particular considerando los costes y las propiedades de aplicación deseadas (por ejemplo las solicitudes EP-A 1 632 511, US-B 6,495,722, WO 2006/108833).

Las propiedades superficiales de las espumas rígidas de poliuretano conocidas, sin embargo, deben mejorarse en particular en la producción de elementos compuestos, ya que éstas influyen también de forma esencial la adhesión de las capas de cubierta en la espuma. También en la producción de materiales esponjosos según el procedimiento de pulverización de espuma, una buena superficie es de gran importancia.

40 También la solicitud WO 2010/111021 A1 hace referencia a la producción de una espuma rígida de poliuretano, donde como componente polioliol se utiliza una mezcla de un óxido de polipropileno a base de sorbitol con un índice OH de 480 mg KOH/g, de un óxido de polipropileno a base de glicerina con un índice OH de 156 mg KOH/g y de un óxido de polipropileno a base de etilendiamina con un índice OH de 640 mg KOH/g.

45 La solicitud JP 6 100652 A hace referencia a una composición de polioliol para una espuma rígida de PU, la cual contiene un polioliol de poliéter B, producida a través de un óxido de alquileo iniciado con TDA y TEOA, un polioliol de poliéter D producido a través de un óxido de alquileo iniciado a través de bases Mannich y un polioliol de poliéter E producido a través de un óxido de alquileo iniciado con EDA.

50 En la solicitud EP 1510543 A2 se describe un componente polioliol para producir espumas rígidas de PU, el cual contiene un polieterol 1 a base de sorbitol (índice OH 490); polieterol 2 a base de EDA (índice OH 750) y un polieterol 3 a base de etilenglicol (índice OH 200).

En la solicitud WO 02/50161 A2 se describen mezclas de poliol para producir espumas rígidas de PU que contienen un polieterol A iniciado con EDA, un polieterol B iniciado con sucrosa/propilenglicol/agua y un poliol de poliéster aromático.

5 En la solicitud DE 100 09 649 A1 se describen espumas rígidas de PU de células abiertas, producidas a partir de mezclas de poliol que, junto con un polieterol 1 a base de EDA (índice OH 470); un polieterol 2 a base de sacarosa/glicerina (índice OH 485) y un polieterol 5 a base de glicerina (índice OH 400), contienen otros polieteroles y un éster de glicerol de ricino.

10 En la solicitud WO 2010/046361 A1 se describe un método para producir espumas rígidas de UP de células cerradas, donde se utilizan mezclas de poliol que contienen polieteroles a base de sorbitol, polieteroles a base de glicerina, polieteroles a base de diaminas cicloalifáticas, polioles de poliéster aromáticos y polieteroles a base de TDA.

En la solicitud DE 198 17 507 A1 se describe un método para producir espumas rígidas de PU, en donde se utiliza una mezcla de poliol A que, entre otros, junto con un poliol de poliéster a base de sacarosa y un poliol de poliéster a base de EDA, contiene un poliol de poliéster aromático.

15 En la solicitud US 6,1144402 se describe una formulación para una espuma rígida de PU. Como componente poliol se utiliza una mezcla de 25 partes en peso de N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxiopropil)etilendiamina, de un poliol de poliéster a base de sucrosa y de un poliol de poliéster a base de glicerina (G-600).

20 En la solicitud EP 1 512 707 A2 se describen espumas rígidas de PU de células abiertas, las cuales se producen a partir de mezclas de poliol, las cuales, entre otras cosas, contienen polieteroles 1 a base de EDA (índice OH 470), polieteroles 2 a base de sacarosa/glicerina (índice OH 485) y polieteroles 5 a base de glicerina (índice OH 400), así como otros polieteroles y un éster de glicerol de ricino.

En la solicitud DE 10 2004 044915 A1 se describen espumas rígidas de PU y mezclas de poliol que, junto con un polieterol 1, 2 ó 3 iniciado con sacarosa o sorbitol (índice OH 490 ó 500) y un polieterol 4 iniciado con EDA (índice OH 750), contienen un poliol de poliéster aromático 5 (índice OH 385).

25 En la solicitud JP 200 281826 A se describen espumas rígidas de PU y componentes poliol adecuados para su producción, los cuales contienen polieteroles A y B a base de EDA (índice OH 750 ó 470), y un poliol de poliéster aromático F-I.

30 En la solicitud WO2005/044915 se describen espumas rígidas de PU y mezclas de poliol que, junto con polioles de poliéster a base de sucrosa (índice OH 360), polioles de poliéster trifuncionales (índice OH 170) y polioles iniciados con EDA (índice OH 640) contienen un poliol B a base de TDA y un poliol de poliéster aromático.

El documento anterior en prioridad, no publicado, EP 2 461 022 A1 hace referencia a espumas de núcleo a partir de espumas de PU reforzadas, a su producción, en donde se utilizan mezclas de poliol que contienen polioles de poliéster a base de EDA, otros polioles de poliéster ($f = 2.0$, MG 400) y un poliéster aromático.

35 El documento anterior en prioridad, no publicado, EP 2 368 585 A1, describe un método para producir espumas rígidas de PU y mezclas de poliol, las cuales contienen polieteroles a base de EDA (índice OH 640), polieteroles a base de sorbitol (índice OH 480) y polieteroles a base de glicerina (índice OH156), así como polioles de poliéster aromáticos y polieteroles a base de TDA.

40 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 de PU, en los cuales el componente poliol contiene aceite de ricino. El aceite de ricino puede ser ventajoso para las propiedades superficiales de la espuma. Por otra parte, en presencia de agua, condicionado por una separación de fases, el aceite de ricino puede conducir a una inestabilidad del componente poliol, lo cual puede ocasionar problemas durante el procesamiento. El agua se utiliza con frecuencia en el componente poliol como el agente soplador más conveniente en cuanto a los costes y al cuidado del medio ambiente. Una desventaja del procedimiento descrito en la solicitud EP 0 826 708 A1, junto con la elevada viscosidad del componente poliol, es también la muy mala adherencia de las espumas rígidas de PU formadas.

45 También las espumas rígidas de PU producidas a través del procedimiento descrito en la solicitud EP 0 728 783 A1 necesitan aún ser mejoradas en cuanto a sus propiedades superficiales y a la adherencia. Las espumas rígidas de PU producidas según la solicitud WO 2010/106067 A1 presentan una buena adherencia y un buen acabado superficial, pero aún requieren mejoras con respecto a la estabilidad de almacenamiento del componente poliol, en particular en el caso de cantidades de agua más elevadas ($> 1,5$ partes en peso).

50

Por tanto, se plantea el objeto de desarrollar un método para producir espumas rígidas de poliuretano, el cual conduzca a espumas con buena adherencia, buen endurecimiento y calidad de la superficie, cuyo componente polioli presente una buena estabilidad de almacenamiento, presentando con ello buenas propiedades de procesamiento.

5 De manera llamativa, el objeto pudo alcanzarse a través de un método para producir espumas rígidas de poliuretano a través de la reacción de

- a) poliisocianatos orgánicos con
- b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos a los grupos isocianato en presencia de
- c) agentes sopladores,
- d) catalizadores, así como eventualmente
- 10 e) adyuvantes y aditivos,

caracterizado porque como componente b) se utiliza una mezcla compuesta por

b1) de 20 a 60 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un índice hidroxilo de 400 a 550 mg KOH/g y con compuestos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo como sustancias de partida,

15 b2) de 5 a 15 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 4 y un índice hidroxilo de 470 a 800 mg KOH/g,

b3) de 10 a 30 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter con funcionalidades de 2 a 3 y un índice hidroxilo de 220 a 430 mg KOH/g, y

b4) eventualmente de 1 a 5 partes en peso de agua.

20 Las partes en peso b1) a b4) totales del componente polioli b), de acuerdo con la definición, no superan 100 partes en peso. El componente polioli b) puede contener también catalizadores, estabilizadores, así como adyuvantes y aditivos usuales.

La determinación del índice hidroxilo se realiza según DIN 53240.

Otro objeto de la presente invención consiste en el componente polioli b) compuesto por una mezcla de

25 b1) de 20 a 60 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un índice hidroxilo de 400 a 550 mg KOH/g y con compuestos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo como sustancias de partida,

b2) de 5 a 15 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 4 y un índice hidroxilo de 470 a 800 mg KOH/g,

30 b3) de 10 a 30 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter con funcionalidades de 1,5 a 3 y un índice hidroxilo de 150 a 450 mg KOH/g, y

b4) eventualmente de 1 a 5 partes en peso de agua.

Con respecto a los componentes individuales que se utilizan en el método de acuerdo con la invención y se emplean para el componente polioli b) de acuerdo con la invención, debe exponerse lo siguiente:

35 a) como poliisocianatos orgánicos se consideran los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente los isocianatos aromáticos polivalentes.

40 A modo de ejemplo, de forma individual, pueden mencionarse: diisocianatos de alquileo 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 (diisocianato de isofozona), 2,4-

2,6-hexahidrotoluleno, así como las mezclas de isómeros correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrohexilmetano, así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferentemente poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-toluleno 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. Los di - y poliisocianatos orgánicos pueden utilizarse de forma individual o en forma de sus mezclas.

Con frecuencia se utilizan también los así llamados isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que se obtienen a través de la reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. Pueden mencionarse por ejemplo di- y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano.

En particular se consideran por ejemplo: poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretano, preferentemente aromáticos, con contenidos NCO de 33,6 a 15 % en peso, preferentemente de 31 a 21 % en peso, referido al peso total, por ejemplo con diolen, triolen, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles de bajo peso molecular o polioxialquilenglicoles con pesos moleculares de hasta 6000, en particular con pesos moleculares de hasta 1500, diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado, mezclas de diisocianato de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano modificado, o MDI crudo modificado o diisocianato de 2,4- así como 2,6-toluleno, donde como di- o polioxialquilenglicoles que pueden utilizarse de forma individual o como mezclas pueden mencionarse por ejemplo: dietilenglicol, dipropilenglicol, glicoles, trioles y/o tetroles de polioxi-etileno, de polioxi-propileno y de polioxi-propileno-polioxi-etileno. Se consideran adecuados también los prepolímeros que contienen grupos NCO, con contenidos de NCO de 25 a 3,5 % en peso, preferentemente de 21 a 14 % en peso, referido al peso total, producidos a partir de los polioles de poliéster y/o preferentemente de poliéter descritos a continuación, y de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, mezclas de diisocianato de 2,4' - y de 4,4'-difenilmetano, diisocianatos de 2,4- y/o de 2,6-toluleno o MDI crudo.

Han dado buenos resultados además los poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida y/o anillos de isocianurato, con contenidos de NCO de 33,6 a 15, preferentemente de 31 a 21 % en peso, referido al peso total, por ejemplo a base de diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano y/o diisocianato de 2,4- y/o de 2,6-toluleno.

Eventualmente, los poliisocianatos modificados pueden mezclarse unos con otros o con poliisocianatos orgánicos no modificados, como por ejemplo diisocianato de 2,4'-, 4,4'-difenil-metano, MDI crudo, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluleno.

Los siguientes poliisocianatos han dado buenos resultados y se emplean de manera preferente: Mezclas de diisocianatos de toluleno y MDI crudo o mezclas de poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretano modificados, con un contenido de NCO de 33,6 a 15 % en peso, en particular aquellos a base de diisocianatos de toluleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, mezclas isoméricas de diisocianato de difenilmetano o MDI crudo y en particular MDI crudo con un contenido de isómeros, de diisocianato de difenilmetano, de 25 a 80 % en peso, preferentemente de 30 a 55 % en peso.

b) Los polioles de poliéter utilizados b1), b2) y b3) son producidos según métodos conocidos, por ejemplo a través de polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, como por ejemplo metilato de sodio, metilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores, y agregando 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, entre otros, o tierra activada, como catalizadores, a partir de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical de alquileo. Pueden utilizarse además compuestos de cianuro multimetal, los así llamados catalizadores DMC. También aminas terciarias pueden utilizarse como catalizador, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina y/o dimetilciclohexilamina.

Óxidos de alquileo adecuados para producir los polioles de poliéter b1), b2) y b3) son por ejemplo el óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- así como de 2,3-butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, 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.

Como moléculas iniciadoras para los alcoholes de poliéter b1), b2) y b3) utilizados de acuerdo con la invención se consideran los siguientes compuestos:

b1) Como sustancias iniciadoras se utilizan compuestos con alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo, en particular azúcar, almidón o lignina. Se consideran importantes a un nivel práctico la glucosa, la sucrosa y el sorbitol. Ya que los compuestos mencionados se presentan de forma sólida en las condiciones

de reacción habituales de la alcoxilación, generalmente es común alcoxilar esos compuestos junto con co iniciadores. Como co iniciadores se consideran adecuados en especial el agua y alcoholes reducidos polifuncionales, por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y sus homólogos.

5 b2) Como moléculas iniciadoras se emplean en particular amoníaco, aminas alifáticas polifuncionales, en particular aquellas con 2 a 6 átomos de carbono y grupos amino primarios y secundarios, así como alcoholes amino con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena principal. Se utilizan preferentemente etilendiamina, monoalquiletilendiaminas, 1,3-propilendiamina, así como diferentes diaminas de butileno y de hexametileno; y como alcoholes amino etanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

10 b3) Como sustancias iniciadoras se utilizan agua y/o alcoholes bi - o tri-funcionales de bajo peso molecular. Se utilizan en particular alcoholes lineales o ramificados con 2 a 12 átomos de carbono, en particular aquellos con 2 a 6 átomos de carbono en la cadena principal. Junto con el agua, como sustancias iniciadoras adecuadas se consideran preferentes por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol -1,4, pentaeritritol, hexanodiol-1,6 y sus homólogos.

15 Como b3) pueden utilizarse uno o varios alcoholes de poliéter. Preferentemente se utilizan uno o varios alcoholes de poliéter.

Los alcoholes de poliéter b1) poseen preferentemente funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un índice hidroxilo de 400 a 520 mg KOH/g y de forma especialmente preferente funcionalidades de 3,9 a 5 y un índice hidroxilo de 400 a 500 mg KOH/g, y de forma completamente preferente funcionalidades de 4 a 4,5 y un índice hidroxilo de 450 a 500 mg KOH/g.

La parte del componente b1) se ubica preferentemente entre 30 y 60 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 40 y 60 partes en peso.

Los alcoholes de poliéter b2) poseen una funcionalidad de 4 y un índice hidroxilo de 470 a 800 mg KOH/g y, de manera preferente, una funcionalidad de 4 y un índice hidroxilo de 730-800 mg KOH/g.

25 La parte del componente b2) se ubica entre 5 y 15 partes en peso.

Los alcoholes de poliéter b3) poseen funcionalidades de 2 a 3 y un índice hidroxilo de 220-430 mg KOH/g.

Se consideran preferentes los alcoholes de poliéter b3) con una funcionalidad de 3 y un índice hidroxilo de 380-420 mg KOH/g.

30 La parte del componente b3) se ubica preferentemente entre 10 y 25 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 10 y 20 partes en peso. Información adicional sobre los alcoholes de poliéter b1), b2) y b3) utilizados, así como sobre su producción, se encuentran por ejemplo en el manual sobre materiales plásticos, tomo 7, "Polyurethane", publicado por Günter Oertel, de la editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, tercera edición, 1993.

El componente b) puede contener de 1 a 5 partes en peso, en particular de 1,5 a 5 partes en peso y de forma completamente preferente de 2 a 5 partes en peso de agua b4).

35 De acuerdo con una forma de ejecución, la parte de agua b4) se ubica entre 2 y 5 % en peso. Esa forma de ejecución puede combinarse con otras variantes del método de acuerdo con la invención.

c) Como agentes sopladores para el método de acuerdo con la invención pueden utilizarse los agentes sopladores usuales para la producción de espumas rígidas de poliuretano.

40 Como agentes sopladores c), junto con agua, pueden utilizarse aún adicionalmente compuestos químicamente y/o físicamente activos, conocidos de forma general. Como agentes sopladores químicos se entienden compuestos que a través de la reacción con isocianato forman productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Como agentes sopladores físicos se entienden compuestos que se encuentran disueltos o emulsificados en las sustancias utilizadas en la producción de poliuretano, y que se evaporan bajo las condiciones de la formación del poliuretano. Éstos consisten por ejemplo en hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos, como por ejemplo

45 alcanos perfluorados, como perfluorohexano, hidrocarburos de fluoroclorados, y éteres, ésteres, cetonas, acetales, así como compuestos inorgánicos y orgánicos que al calentarse liberan nitrógeno, o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o hidrocarburos fluorados, como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC 245 fa), trifluormetano, difluorometanos, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC 365 mfc), 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y heptafluoropropano.

De manera ventajosa, como agentes sopladores se utilizan hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición, preferentemente n-pentano y/o iso-pentano, en particular n-pentano.

El n-pentano posee un punto de ebullición de 36 °C, el iso-pentano un punto de ebullición de 28 °C. De este modo, los puntos de ebullición se ubican en un rango conveniente para el proceso de soplado.

- 5 Puesto que los hidrocarburos alifáticos adecuados como agentes sopladores son combustibles y explosivos, las instalaciones de espumado deben estar equipadas con los dispositivos de seguridad correspondientes, tal como son necesarios también en caso de utilizar n-pentano como agente soplador.

10 Se considera ventajoso utilizar los hidrocarburos alifáticos junto con agua como agente soplador. La cantidad utilizada de hidrocarburos alifáticos se ubica entre 2 y 25 % en peso, preferentemente entre 5 y 15 % en peso, referido al componente b). La parte de agua se orienta según la densidad aparente pretendida de la espuma rígida de poliuretano y se ubica generalmente entre 2 y 2,5 %.

Como catalizadores (d) para producir las espumas rígidas de poliuretano se emplean en particular compuestos que aceleran en gran medida la reacción de los compuestos del componente (b) que contienen átomos de hidrógeno activos, en particular grupos hidroxilo, con los poliisocianatos (a) orgánicos, eventualmente modificados.

- 15 Como catalizador (d) se consideran adecuadas aminas muy básicas, por ejemplo amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, N-metilo-, N-etilo-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina-1,6, pentametil-dietilenotriamina, éster de tetrametil-diaminoetilo, éter de bis(2-dimetilaminoetilo), bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetil-imidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-bi-ciclo-(2,2,2)-octano, y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetil- etanolamina y dimetiletanolamina.
- 20

25 Como catalizadores se consideran además: tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas, en particular tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetralquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y eventualmente grupos OH laterales.

30 En el caso de que a la espuma rígida deban incorporarse grupos isocianurato se requieren catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se utilizan usualmente metal-carboxilatos, en particular acetato de potasio y sus soluciones. Dependiendo de la necesidad, los catalizadores pueden utilizarse solos o en cualquier mezcla de los mismos.

Preferentemente se utiliza de 0,001 a 7 % en peso, en particular de 0,05 a 5 % en peso de catalizador o de la combinación de catalizadores, referido al peso del componente (b).

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

40 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 dodecibenceno o dinaftil metano y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como polimerizados mixtos de siloxano oxalquileo 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 polioxialquileo y fluoralcano, como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se emplean usualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso del componente (b).

45

50 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
- 5 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 poliacrilo nitrilo, de poliuretano, y de poliéster en base a ésteres dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y en particular fibras de carbono.
- 10 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 (a) y (b), donde sin embargo el contenido de esterillas, telas no tejidas y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores de hasta 80 % en peso.
- 15 Como agentes ignífugos pueden emplearse ésteres orgánicos del ácido fosfórico y/o ésteres del ácido fosfónico. Preferentemente se utilizan compuestos no reactivos con respecto a los grupos isocianato. También los ésteres del ácido fosfórico que contienen cloro se encuentran entre los compuestos preferentes. Agentes ignífugos adecuados son por ejemplo tris-(2-cloropropil)fosfato, trietilfosfato, difenilcresilfosfato, dietiletanofosfinato, tricresilfosfato, tris-(2-cloroetil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato, tetrakis-(2-cloroetil)- etilendifosfato, dimetilmetanofosfonato, éster dietílico de dietanolamino de ácido metilfosfónico, así como polioles ignífugos
- 20 comunes que contienen halógenos.
- Pueden emplearse también agentes ignífugos que contengan bromo. Como agentes ignífugos que contienen bromo se utilizan preferentemente compuestos que son reactivos con respecto al grupo isocianato. Compuestos de esa clase son por ejemplo los ésteres del ácido tetrabromo-ftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación del dibromo buteno diol. Pueden emplearse también compuestos que se derivan de la serie de los compuestos de
- 25 neopentilo bromados que contienen grupos OH.
- Además de los fosfatos halógeno -sustituídos ya mencionados pueden emplearse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, óxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito exfoliado o derivados del ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina, así
- 30 como eventualmente almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, fosfito exfoliado y/o eventualmente poliésteres aromáticos para volver antideflagrantes los productos de poliadición de poliisocianato. En general ha resultado conveniente utilizar de 5 a 50 partes en peso, preferentemente de 5 a 25 partes en peso, de los agentes ignífugos mencionados, para respectivamente 100 partes en peso del componente (b).
- Una 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
- 35 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, Múnich, Viena, tercera edición, 1993.
- Para producir las espumas rígidas de poliuretano, los poliisocianatos a) y el componente polioliol b) se hacen reaccionar en cantidades tales, que el índice isocianato se ubica en un rango entre 100 y 150, preferentemente entre
- 40 105 y 140, y de forma especialmente preferente entre 110 y 130. El índice isocianato es la relación molar de los grupos isocianato con respecto a grupos reactivos a los grupos isocianato, multiplicado por 100.
- Preferentemente, las espumas rígidas de acuerdo con la invención se producen en instalaciones de doble cinta que funcionan de modo continuo. Aquí, con una máquina de alta presión, el componente polioliol y el componente
- 45 isocianato se dosifican y se mezclan en una cabeza de mezcla. A la mezcla de polioliol pueden agregarse previamente, con bombas separadas, catalizadores y/o agentes sopladores. La mezcla de reacción se aplica de forma continua sobre la capa de cubierta inferior. La capa de cubierta inferior con la mezcla de reacción y la capa de cubierta superior ingresan en la cinta doble. Aquí la mezcla de reacción se esponja y se endurece. Después de abandonar la cinta doble, la barra sin fin es cortada en las dimensiones deseadas. De ese modo pueden producirse
- 50 elementos de tipo sándwich con capas de cubierta metálicas o elementos de aislamiento con capas de cubierta flexibles.
- Los componentes iniciales se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, en particular de 20 a 45 °C. La mezcla de reacción puede ser colada con máquinas dosificadoras de alta o de baja presión, en herramientas auxiliares cerradas. De acuerdo con esa tecnología se fabrican elementos de tipo sándwich
- 55 por ejemplo discontinuos.

Otro objeto de la presente invención consiste en espumas rígidas de poliuretano, producidas según el método de acuerdo con la invención.

5 Las espumas rígidas de poliuretano producidas según el método de acuerdo con la invención presentan una densidad de 0,02 a 0,75 g/cm³, preferentemente de 0,025 a 0,24 g/cm³ y en particular de 0,03 a 0,1 g/cm³. En particular son adecuadas como material aislante en el sector de construcción y de muebles refrigeradores, por ejemplo como capa intermedia para elementos de tipo sándwich o para el esponjado de carcasas de muebles refrigeradores y de congeladores.

10 Las espumas rígidas de PUR producidas según el método de acuerdo con la invención presentan buenas superficies con pocos vacíos, con buena adherencia, y con un buen endurecimiento. El componente polioliol b) presenta al mismo tiempo una buena estabilidad de almacenamiento a 20°C, así como a 5°C, durante varios meses.

La presente invención se describirá en detalle en los siguientes ejemplos:

Ejemplo comparativo 1

15 A partir de 56,0 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 490 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sucrosa y glicerina como iniciador, 8,0 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 770 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina como iniciador,

20 partes en peso de aceite de ricino

12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la empresa Goldschmidt,

0,5 partes en peso de acetato de potasio en una solución al 50 % en peso de etilenglicol, y

20 2,1 partes en peso de agua

a través de mezclado se produjo un componente polioliol. El componente polioliol no es estable a 20°C, así como a 5°C y se separa en dos fases después de 24 horas.

Ejemplo comparativo 2

25 A partir de 75,4 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 490 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sucrosa y de glicerina como iniciador,

8,0 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 770 mgKOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina como iniciador,

12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la empresa Goldschmidt,

30 0,5 partes en peso de acetato de potasio en una solución al 50 % en peso de etilenglicol, y

2,1 partes en peso de agua

a través de mezclado se produjo un componente polioliol.

35 El componente polioliol es estable a 20 °C, así como a 5°C. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 30,9 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia de n-pentano (6 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 120. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de gel ascendió a 45 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de 36 g/l.

Ejemplo 1

40 A partir de 55,4 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 490 mg KOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sucrosa y de glicerina como iniciador,

8,0 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 770 mg KOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina como iniciador,

20 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 400 mg KOH/g, a base de óxido de propileno y glicerina como iniciador,

5 12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la empresa Goldschmidt,

0,5 partes en peso de acetato de potasio en una solución al 50 % en peso de etilenglicol, y

2,1 partes en peso de agua

a través de mezclado se produjo un componente polioli.

10 El componente polioli es estable a 20 °C, así como a 5°C durante varios meses. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 30,9 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia de n-pentano (6 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 120. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de gel ascendió a 45 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de 36 g/l.

15 **Ejemplo comparativo 3**

A partir de 55,4 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 490 mg KOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sucrosa y de glicerina como iniciador,

8,0 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 770 mg KOH/g, a base de óxido de propileno y etilendiamina como iniciador,

20 10 partes en peso de un alcohol de poliéter con un índice hidroxilo de 400 mg KOH/g, a base de óxido de propileno y glicerina como iniciador,

10 partes en peso de un alcohol de poliéster con un índice hidroxilo de 210 KOH/g, producido a través de la reacción de anhídrido ftálico, ácido oleico, dietilenglicol y monoetilenglicol,

12 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

25 2 partes en peso de Tegostab® B8462 de la empresa Goldschmidt,

0,5 partes en peso de acetato de potasio en una solución al 50 % en peso de etilenglicol, y

2,1 partes en peso de agua

a través de mezclado se produjo un componente polioli.

30 El componente polioli es estable a 20 °C, así como a 5°C, durante meses. Dicho componente se hizo reaccionar con un polímero MDI con un contenido de NCO de 30,9 % en peso (Lupranat® M50 de la empresa BASF SE) en presencia de n-pentano (6 partes en peso), dimetil ciclohexilamina y agua, en el caso de un índice isocianato de 120. Las cantidades de dimetil ciclo hexilamina y agua fueron seleccionadas de manera que el tiempo de gel ascendió a 45 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de 36 g/l.

35 El endurecimiento de las espumas de PU producidas se determinó con la prueba de la varilla. Para ello, después de 3, 4, 5 y 6 minutos después del mezclado de los componentes en un recipiente de poliestireno, una varilla de acero con un casquete esférico con un radio de 10 mm se introdujo en la espuma producida a una profundidad de 10 mm con una máquina de prueba de tracción/presión. La fuerza máxima requerida en N es una medida para el endurecimiento del material esponjoso. Se indica la suma del endurecimiento después de 3, 4, 5 y 6 minutos.

40 Para los ensayos de adherencia, elementos de tipo sándwich (200x200x80 mm) se espumaron con capas de cubierta metálicas en el laboratorio, en un molde calentado cerrado. La temperatura del molde ascendió a 40 °C, la densidad total de la espuma ascendió a 36 g/l. Después del endurecimiento del sistema los cuerpos de prueba fueron cortados con una dimensión de 100x100x80 mm y la adherencia de la espuma a la capa de cubierta se determinó según DIN EN ISO 527-1 / DIN 53292 (resistencia a la tracción en la tabla 1).

La frecuencia de los defectos de la superficie se determinó cuantitativamente a través de un método óptico. Para ello, a una distancia de un milímetro con respecto a la capa de cubierta inferior, es decir la capa de cubierta sobre la cual fue aplicada la solución de reacción de poliuretano en el procedimiento de cinta doble, un plano fue colocado en una muestra de espuma y se separó el material sobresaliente.

- 5 Durante la valoración cuantitativa de la superficie, la superficie de la espuma fue iluminada desde la derecha y después desde la izquierda, y respectivamente fue fotografiada. Las imágenes se superpusieron y se analizaron con un software de análisis de la imagen. Los vacíos en la superficie aparecen como superficies negras. El porcentaje de las superficies negras en la superficie total es una medida para la frecuencia de los defectos en la superficie de la espuma.
- 10 Además se efectuó una valoración cualitativa adicional del acabado de la superficie de la espuma, donde la capa de cubierta fue separada de una muestra de espuma con un tamaño de 1m32m y la superficie fue evaluada visualmente.

Los resultados se representan en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 3
Estabilidad del componente polioliol a 20°C	inestable	estable	estable	estable
Estabilidad del componente polioliol a 5°C	inestable	estable	estable	estable
Suma del endurecimiento después de 3, 4, 5 y 6 minutos [N]		344	352	340
Resistencia a la tracción [N/mm ²]		0,22	0,32	0,29
Superficie (cualitativo)		mala	muy buena	muy buena
Superficie (cuantitativo) [%]		9,1	0,7	1,2

- 15 Los resultados en la tabla 1 muestran que la estabilidad del componente polioliol a 20°C y a 5°C es buena y que las propiedades superficiales, el endurecimiento y la adherencia de los materiales esponjosos producidos a través del método de acuerdo con la invención son muy buenos.

- 20 La estabilidad de almacenamiento de los componentes polioliol utilizados según el método de acuerdo con la invención es muy buena; los componentes polioliol correspondientes al ejemplo 1, respectivamente con 5 partes en peso de agua, inclusive son estables durante meses tanto a 20 °C como a 5°C.

Las espumas de PU obtenidas según el ejemplo comparativo 2 presentan una resistencia a la tracción marcadamente más reducida y un peor acabado de la superficie.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir espumas rígidas de poliuretano, a través de la reacción de

- a) poliisocianatos orgánicos con
- b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos a los grupos isocianato en presencia de
- 5 c) agentes sopladores,
- d) catalizadores, así como eventualmente
- e) adyuvantes y aditivos,

caracterizado porque como componente b) se utiliza una mezcla compuesta por

- 10 b1) de 20 a 60 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un índice hidroxilo de 400 a 550 mg KOH/g y con compuestos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo como sustancias de partida,
- b2) de 5 a 15 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 4 y un índice hidroxilo de 470 a 800 mg KOH/g,
- 15 b3) de 10 a 30 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter con funcionalidades de 2 a 3 y un índice hidroxilo de 220 a 430 mg KOH/g, y
- b4) eventualmente de 1 a 5 partes en peso de agua

donde las partes en peso b1) a b4) del componente polioliol b) no superan 100 partes en peso.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b2) presentan funcionalidades de 4 y un índice hidroxilo de 730 a 800 mg KOH/g.

20 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b3) presentan funcionalidades de 3 y un índice hidroxilo de 380 a 420 mg KOH/g.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se realiza en un índice de isocianato de 100 a 150.

25 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como agente soplador se utilizan n-pentano y/o iso-pentano.

6. Espumas rígidas de poliuretano, producidas conforme al método según la reivindicación 1.

7. Componente polioliol b) compuesto por una mezcla de

- 30 b1) de 20 a 60 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter de alta funcionalidad con funcionalidades de 3,5 a 5,5 y un índice hidroxilo de 400 a 550 mg KOH/g y con compuestos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo como sustancias de partida,
- b2) de 5 a 15 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter a base de aminas alifáticas con funcionalidades de 4 y un índice hidroxilo de 470 a 800 mg KOH/g,
- b3) de 10 a 30 partes en peso de uno o de varios alcoholes de poliéter con funcionalidades de 2 a 3 y un índice hidroxilo de 220 a 430 mg KOH/g, y
- 35 b4) eventualmente de 1 a 5 partes en peso de agua,

donde las partes en peso b1) a b4) del polioliol b) no superan 100 partes en peso.