

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 754**

51 Int. Cl.:

C08G 18/63 (2006.01) **C08G 18/40** (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01) **C08L 71/02** (2006.01)

C08G 77/442 (2006.01)

C08L 83/12 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2012 E 12746098 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2748232**

54 Título: **Polieteralcoholes que contienen partículas**

30 Prioridad:

23.08.2011 EP 11178508

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

28.01.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**EMGE, ANDREAS;
FREIDANK, DANIEL;
PETROVIC, DEJAN;
REINOSO GARCIA, MARTA;
WINNIG, STEFAN y
SCHÜTTE, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 557 754 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

Polieteralcoholes que contienen partículas

Son objetivo de la invención polieteralcoholes que contienen partículas, su producción y uso, en particular en la producción de poliuretanos, preferiblemente de espumas duras de poliuretano.

- 5 Los polioles que contienen partículas son conocidos desde hace tiempo y son usados frecuentemente para la producción de poliuretanos. Una variante frecuentemente usada de polioles que contienen partículas son los denominados polioles injertos. La mayoría de las veces estos son producidos mediante polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en polioles, denominados polioles vehículo. La polimerización ocurre comúnmente en presencia de compuestos que facilitan una dispersión estable de las partículas en los polioles, y son denominados frecuentemente como macrómeros.
- 10

Como ya se citó, los polioles injertos son usados en la producción de poliuretanos. Para ello un campo esencial es la producción de espumas duras de poliuretano.

- 15 Estas son conocidas desde hace tiempo y son descritas frecuentemente en la literatura. Su producción ocurre comúnmente mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en particular alcoholes polifuncionales. Las espumas duras de poliuretano son empleadas preferiblemente para el aislamiento de aparatos de frío o para componentes.

- 20 Es un objetivo permanente mejorar las propiedades de las espumas duras de poliuretano. En particular debería reducirse la conductividad del calor y el tiempo de expulsión del molde así como garantizarse de modo permanente la capacidad para ser trabajados de los componentes constituyentes de las espumas duras de poliuretano, en particular la compatibilidad con los agentes propelentes.

Se ha mostrado que mediante el uso de polieteralcoholes, que contienen partículas de polímero producidas mediante polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados, en particular estireno y acrilonitrilo, puede mejorarse la capacidad de las espumas duras de poliuretano para ser retiradas del molde. Tales polioles son denominados en la técnica frecuentemente también como polioles injertos.

- 25 De este modo, la WO 2004/035650 describe un método para la producción de espumas duras de poliuretano usando polioles injertos. Los polioles injertos allí descritos son producidos mediante empleo de polieteralcoholes con 2 a 8 grupos funcionales y estireno y acrilonitrilo, preferiblemente en una relación de peso 2:1; y usados en mezcla con otros polioles, por ejemplo a base de azúcar y de aminas aromáticas, como toluilendiamina, para la producción de las espumas duras de poliuretano. Las espumas duras allí descritas se distinguen por una buena dureza y capacidad para ser retiradas del molde y buen comportamiento de fluidez. Sin embargo, es una desventaja la insuficiente miscibilidad de los polioles injertos en polioles y los agentes propelentes así como la baja estabilidad al almacenamiento del componente de polioliol, en particular por empleo de hidrocarburos.
- 30

- 35 En WO 2005/097863 se describe un método para la producción de espumas duras de poliuretano usando polioles injertos, los cuales fueron producidos mediante empleo de polieteralcoholes con una elevada proporción de óxido de etileno en la cadena. Mediante ello debería mejorarse la compatibilidad con los polioles de la formulación.

En EP 1108514 se describe un método para la producción de paneles de espuma dura, en el cual se emplea un polioliol injerto. Este es producido mediante empleo de una mezcla de polioliol, el cual exhibe un polieteralcohol con un contenido de óxido de etileno de por lo menos 40 % en peso. Estas espumas deberían exhibir un reducido encogimiento.

- 40 En US 4723026 se describe un método para la producción de polieteralcoholes que contienen partículas que tienen silicio.

JP 2000 169541 describe espumas duras de poliuretano con una estabilidad mecánica mejorada y un reducido encogimiento. Para su producción se empleó un polioliol injerto producido exclusivamente por empleo de acrilonitrilo como monómero.

- 45 También en JP 11060651 se describe un método para la producción de espumas duras de poliuretano mediante uso de polioles injertos, para cuya producción se emplea un polieteralcohol con un contenido de por lo menos 40 % en peso óxido de etileno.

El uso de elevadas cantidades de óxido de etileno en los polioles injertos tiene sin embargo también desventajas. De este modo, la solubilidad de los hidrocarburos empleados comúnmente como agentes propelentes, en tales polioles

es mala. Además, tales polioles exhiben una elevada reactividad propia. Esto reduce las posibilidades de controlar la formación de poliuretano por medio de catalizadores. En particular mediante el uso de polioles que son iniciados por medio de sacarosa, sobrevienen grandes problemas de miscibilidad con los polioles injertos.

5 Fue objetivo de la presente invención preparar poliuretanos, en particular espumas duras de poliuretano, que se distingan por una elevada compatibilidad con el componente de polioliol, y por la cual el componente de polioliol exhiba una reducida viscosidad. Las espumas duras resultantes deberían distinguirse por un corto tiempo de remoción del molde, una baja conductividad de calor y buenas propiedades mecánicas.

10 El objetivo pudo ser solucionado de modo sorprendente mediante un polieteralcohol especial que contiene partículas, denominado en lo sucesivo también como polioliol injerto, y su empleo para la producción de poliuretanos, en particular de espumas duras de poliuretano.

15 En consecuencia, son objetivo de la invención polieteralcoholes que contienen partículas, que pueden ser producidas mediante polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en polieteralcohol, caracterizado porque la polimerización es ejecutada en presencia de por lo menos un compuesto (A) que contiene una cadena de polisiloxano, a la cual está unida por lo menos una cadena de poliéter que contiene por lo menos un átomo reactivo de hidrógeno, y una cadena de poliéter que contiene por lo menos un doble enlace olefínico.

20 Además, es objetivo de la presente invención un método para la producción de polieteralcoholes que contienen partículas, mediante polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en un polieteralcohol, caracterizado porque la polimerización es ejecutada en presencia de por lo menos un compuesto (A) que contiene una cadena de polisiloxano, a la cual se unen por lo menos una cadena de poliéter que contiene por lo menos un átomo reactivo de hidrógeno, y una cadena de poliéter que contiene por lo menos un doble enlace olefínico.

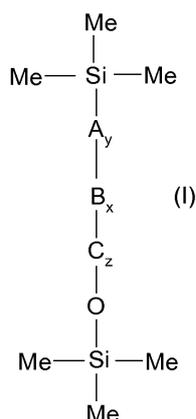
Además es objetivo de la invención el empleo de los polioles injertos de acuerdo con la invención para la producción de poliuretanos, en particular de espumas duras de poliuretano.

Además es objetivo de la invención un método para la producción de poliuretanos, en particular de espumas duras de poliuretano, mediante reacción de

25 a) poliisocianatos con

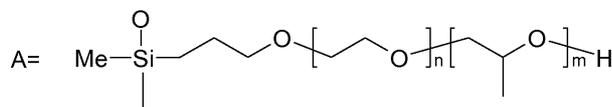
b) compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato, caracterizado porque el componente b) contiene por lo menos un polieteralcohol b1) que contiene partículas de acuerdo con la invención.

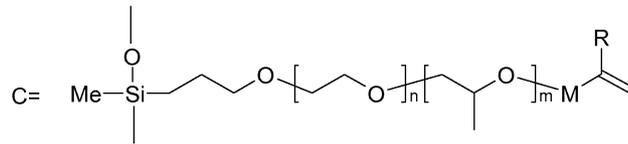
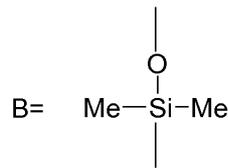
Preferiblemente los compuestos (A) tienen la fórmula general (I),



30

en donde





en donde A, B y C están dispuestos de manera aleatoria y x, y y z son elegidos de modo que la relación en peso de la cadena de polisiloxano al peso molecular total es de 0,1 a 0,4,

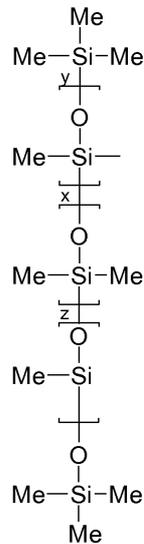
5 Me es un grupo metilo,

R es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

M es un grupo alquilenos o arileno o grupo aralifático con 2 a 10 átomos de carbono, que puede estar unido por un enlace éter, éster, uretano, carbonato o acetal a la cadena de poliéter,

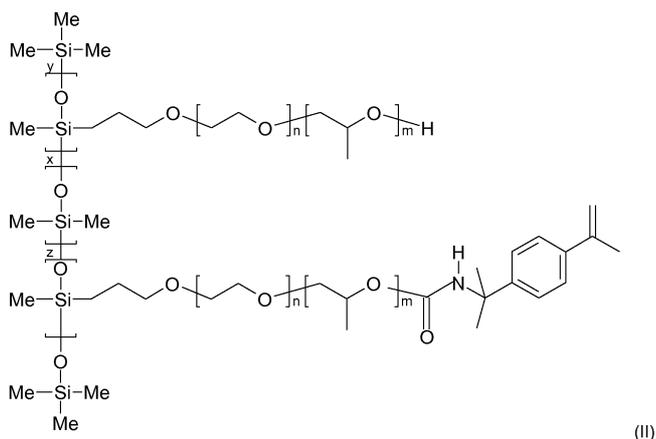
10 m, n son números enteros que son elegidos de modo que el peso molecular M_n de las unidades A y C está en el rango entre 500 y 2000 y la relación n : m está en el rango de 25 : 75 a 75 : 25,

en donde la cadena de polisiloxano



exhibe un peso molecular M_n entre 2000 y 4500.

En una forma preferida de ejecución de la invención, los compuestos (A) exhiben la fórmula general (II)



en donde las variables Me y m, n, x, y y z tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

El peso molecular M_n de los compuestos (A) es en general inferior a 30000 y es preferiblemente de 8000 a 30000 g/mol, particularmente preferido 10000 a 30000 g/mol.

- 5 En una forma preferida de ejecución de la invención, el compuesto (A) exhibe 8 a 25 unidades A y/o C en la molécula.

En otra forma preferida de ejecución, entre cada dos unidades A y/o C hay en la mitad 2 a 8 unidades B.

En el compuesto (A) la relación h del peso molecular de la cadena de polisiloxano a peso molecular total del compuesto (A) es de 0,1 a 0,4.

- 10 En otra forma preferida de ejecución, en el compuesto (A) el número promedio de grupos C es de 0,7 a 1, por ejemplo 0,85-0,95.

- 15 La producción de los compuestos (A) puede ser ejecutada por ejemplo como sigue: en una primera etapa, se produce la columna vertebral de polisiloxano mediante reacción de equilibrio de hexametildisiloxano (HMDS), octametildisiloxano (OMTS) y polimetilhidrosiloxano (PMHS) en presencia de ácido trifluorometanosulfónico. Al respecto, ocurre una apertura del anillo de OMTS y una despolimerización de PMHS. HMDS reacciona con los oligómeros formados y genera al respecto los grupos terminales. En una segunda etapa se introduce grupo alcoxi en alilalcohol con óxido de etileno y/u óxido de propileno y con ello se genera un alilpolieterol. En una tercera etapa ocurre una hidrosililación catalizada con platino de los grupos alilo del alilpolieterol, con formación de un polietersiloxano. Al respecto, mediante inserción de dobles enlaces de los grupos alilo del alilpolieterol, en enlaces Si-H del polisiloxano se forman enlaces Si-C. Por ejemplo, se emplean 1,5 equivalentes de alilpolieterol. En una cuarta etapa el polietersiloxano reacciona por ejemplo con dimetil-metaisopropilbencilisocianato (TMI) o un compuesto similar. En ello, mediante formación de grupos uretano, se introducen en el polímero radicales con dobles enlaces que pueden formar polímeros, por ejemplo radicales dimetilmetaisopropenilbencilo. Esta etapa de síntesis puede ocurrir a 80° C. Al respecto, se emplea preferiblemente un déficit de TMI, de modo que en promedio reacciona con TMI menos de un grupo OH del polietersiloxano por molécula. Mediante elección de relaciones estequiométricas pueden ajustarse de modo focalizado las variables x, y, z, n y m.

- 30 Los polioles injertos b1) de acuerdo con la invención son producidos comúnmente mediante polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en polieteralcoholes, denominados en lo sucesivo también como polioles vehículo, en presencia de por lo menos un compuesto (A). El compuesto (A) es denominado en lo sucesivo también como macrómero.

Los polioles injertos b1) de acuerdo con la invención exhiben en general un número hidroxilo en el rango de 40 a 260

mg KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg KOH/g.

- 35 Como polioles vehículo se emplean preferiblemente aquellos con una funcionalidad de 2 a 4, en particular de 3 a 4. Ellos son producidos comúnmente mediante acumulación de óxidos de alquileo, en particular óxido de propileno o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con máximo 20 % en peso, referido al peso total del polieteralcohol, de óxido de etileno, sobre sustancias de inicio con grupo funcional H. La mayoría de las veces las sustancias de inicio son alcoholes o aminas con la correspondiente funcionalidad. Son sustancias de inicio preferiblemente utilizadas etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, etilendiamina y tolulendiamina (TDA). En una forma

particularmente preferida de ejecución de la invención se emplean TDA como sustancias de inicio, en donde se prefieren los isómeros orto de TDA.

Los polioles vehículo tienen preferiblemente un número hidroxilo mayor a 100 mg KOH/g, particularmente preferido en el rango entre 100 y 300 mg KOH/g.

- 5 Los polioles vehículo son producidos según los métodos comunes y conocidos para la producción de polieteralcoholes, que son descritos abajo en más detalle.

Los polioles vehículo son usados preferiblemente individualmente, aunque es posible usarlos también en forma de cualquier mezcla entre ellos.

- 10 Para el empleo preferido de TDA se usa como óxido de alquileo preferiblemente una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Al respecto se hace la acumulación preferiblemente primero de óxido de etileno y después de óxido de propileno, en donde la acumulación de óxido de etileno ocurre preferiblemente sin presencia de un catalizador.

- 15 Durante la polimerización por radicales se incorporan los compuestos (A) en la cadena de copolímero. Mediante ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéter y un bloque de poliacrilonitriloestireno, los cuales actúan como promotores de fase en la superficie límite de la fase continua y la fase dispersa y suprimen la aglomeración de las partículas de polioli injerto. Comúnmente la fracción de compuesto (A) es de 1 a 20, particularmente preferido 1 a 15 % en peso, referida al peso total del monómero empleado para la producción del polioli injerto.

- 20 Para la producción de polioles injertos se emplean comúnmente moderadores, también denominados agentes de alargamiento de cadena. Por ejemplo en US 4 689 354, se describen el uso y la función de estos moderadores. Mediante transferencia de cadena del radical en crecimiento, los moderadores disminuyen el peso molecular de los copolímeros que se forman, con lo cual se disminuye el entrecruzamiento entre las moléculas de polímero, lo cual influye en la viscosidad y la estabilidad de la dispersión así como en la capacidad para ser filtrados de los polioles injertos. Comúnmente, la proporción de los moderadores es de 0,5 a 25 % en peso, referida al peso total del monómero usado para la producción del polioli injerto. Los moderadores, que son usados comúnmente para la producción de polioles injertos son alcoholes, como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos, como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, 2-etilhexiltioglicolato, metiltioglicolato, ciclohexilmercaptano así como compuestos de enoléter, morfolina y α -(benzoiloxi) estireno.

- 30 Para iniciar la polimerización por radicales se emplean comúnmente compuestos azo o de peróxido, como peróxido de dibenzoilo, peróxido de laurilo, t-amilperoxi-2-etilhexanoato, peróxido de di-t-butilo, diisopropil peróxido carbonato, t-butil peroxi-2-etilhexanoato, t-butilperpivalato, t-butilperneo-decanoato, t-butilperbenzoato, t-butil percrotonato, t-butil perisobutirato, t-butilperoxi-1-metilpropanoato, t-butilperoxi-2-etilpentanoato, t-butilperoxioctanoato y di-t-butilperftalato, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valereronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo). Comúnmente en proporción de iniciadores es de 0,1 a 6 % en peso, referida al peso total del monómero usado para la producción del polioli injerto.

- 35 La polimerización por radicales para la producción de polioles injertos es, debido a la velocidad de reacción del monómero así como el tiempo de vida media de los iniciadores, ejecutada comúnmente a temperaturas de 70 a 150 °C y una presión de hasta 20 bar. Las condiciones preferidas de reacción para la producción de polioles injertos son temperaturas de 80 a 140 °C, a una presión desde presión atmosférica hasta 15 bar.

- 40 Los polioles injertos b1) tienen preferiblemente un contenido de partículas polimerizadas, también denominado como contenido de sólidos, de por lo menos 35 % en peso, referido al peso del polioli injerto. Comúnmente, no debería superarse un contenido de sólidos de 65 % en peso, puesto que de otro modo la viscosidad de los polioles aumentan fuertemente y con ello pueden surgir problemas en el procesamiento.

- 45 Los polioles injertos b1) tienen preferiblemente un tamaño de partícula del polímero de 0,1 μm a 8 μm , preferiblemente 0,2 μm a 4 μm , con un máximo de tamaño de partícula en 0,2 a 3 μm , preferiblemente en 0,2 a 2,0 μm .

- 50 En otra forma preferida de ejecución de los polioles injertos b1) la distribución de tamaño de partícula es bimodal, es decir la curva de distribución de tamaño de partícula exhibe dos máximos. Tales polioles injertos pueden ser producidos por ejemplo mediante mezcla de polioles injertos con distribución monomodal de tamaño de partícula y diferente tamaño de partícula, en la relación correspondiente pero también empleando como polioli vehículo en la carga de reacción un polioli, que ya contiene polimerizado de monómeros olefinicamente insaturados. El tamaño de partícula está también en esta forma de ejecución en el rango arriba descrito.

- Los polioles injertos b1) pueden ser producidos en métodos continuos y métodos discontinuos. La síntesis de polioles injertos según ambos métodos es conocida y es descrita en una serie de ejemplos. Así, por ejemplo en EP 439755 se describe la síntesis de polioles injertos según el método de semilote. Una forma especial del método de semilote es el método de semilla de semilote, en el cual en la carga de reacción adicionalmente se emplea un polioli
- 5 injerto como semilla, descrito por ejemplo en EP 510533. La síntesis de polioles injertos según un método continuo es conocida asimismo y descrita entre otros en WO 00/59971.
- Como se describió arriba, se emplean los polioles injertos de acuerdo con la invención preferiblemente para la producción de poliuretanos, y aquí en particular de espumas duras de poliuretano.
- 10 La producción de poliuretanos ocurre según métodos comunes y conocidos, mediante reacción de polioles b) con isocianatos a), en donde los polioles b) contienen por lo menos un polioli injerto de acuerdo con la invención, denominado en lo sucesivo como polioli b1).
- El polioli injerto b1) puede ser empleado en principio como compuesto único, con por lo menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos frente a grupos isocianato. Sin embargo, se prefiere emplear este compuesto b1) en la mezcla, con otros compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos hacia grupos isocianato.
- 15 Al respecto, se emplea el polieteralcohol b1) preferiblemente en una cantidad de 10 a 30 % en peso, referida al peso del polieteralcohol.
- Para ello pueden estar para el uso preferiblemente los compuestos comunes y conocidos, con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos hacia grupos isocianato. Preferiblemente, en combinación con los polioles injertos b1) se usan polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes.
- 20 Los poliesteralcoholes empleados junto con los polioles injertos b1) son producidos frecuentemente mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos.
- 25 Los polieteralcoholes empleados junto con los polioles injertos b1) tienen la mayoría de las veces una funcionalidad entre 2 y 8, en particular 3 a 8.
- En particular están para el uso polieteralcoholes, que son producidos según métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de catalizadores, preferiblemente hidróxido alcalinos.
- 30 Como óxidos de alquileo se usan la mayoría de las veces óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente óxido de 1,2-propileno puro.
- Como moléculas iniciadoras están para el uso en particular compuestos con por lo menos 3, preferiblemente 4 a 8 grupos hidroxilo o con por lo menos dos grupos amino primarios en la molécula.
- 35 Como moléculas iniciadoras con por lo menos 3, preferiblemente 4 a 8 grupos hidroxilo en la molécula se emplean preferiblemente trimetilpropano, glicerina, pentaeritritol, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, cresoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensado de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina.
- 40 Como moléculas iniciadoras con por lo menos dos grupos amino primarios en la molécula se emplean preferiblemente di- y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina (TDA), en particular 2,3- y 3,4-TDA, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano así como di- y poliaminas alifáticas, como etilendiamina.
- Los polieteralcoholes poseen una funcionalidad de preferiblemente 3 a 8 y números hidroxilo de preferiblemente 100 mg de KOH/g a 1200 mg de KOH/g y en particular 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.
- 45 En una forma preferida de ejecución del método de acuerdo con la invención, se emplean como compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos hacia grupos isocianato, una mezcla del polioli injerto b1) y un polieteralcohol b2) iniciado con sacarosa. Particularmente preferido se emplea adicionalmente un polieteralcohol b3) iniciado con un alcohol trifuncional o una amina aromática.

- 5 El polieteralcohol b2) tiene preferiblemente un número hidroxilo en el rango entre 375 y 525 mg KOH/g y una funcionalidad de 5 a 7,5. La sacarosa reacciona la mayoría de las veces en la mezcla con agua y/u otros alcoholes di- o trifuncionales, líquidos a temperatura ambiente, como etilenglicol, propilenglicol y/o glicerina, con los óxido de alquileo, preferiblemente óxido de propileno y/u óxido de etileno. La reacción puede ser catalizada con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos o aminas.
- El polieteralcohol b3) tiene preferiblemente un número hidroxilo en el rango entre 100 y 250 mg KOH/g y una funcionalidad de 3 a 4. Como alcoholes trifuncionales se emplean preferiblemente glicerina o trimetilolpropano. Como amina aromática se emplea preferiblemente TDA, en donde de modo particularmente preferido se emplean los isómeros 2,3- y 3,4.
- 10 En esta forma de ejecución de la invención, el componente b) consiste en 10 a 25 % en peso del componente b1), 25 a 65 % en peso de un polieteralcohol b2) iniciado con sacarosa, y 10 - 40 % en peso de un polieteralcohol b3) iniciado con una amina aromática o un polieteralcohol b3) iniciado con un alcohol trivalente.
- Respecto a los otros materiales de partida usados para el método de acuerdo con la invención, se tiene para decir lo siguiente específicamente:
- 15 Como poliisocianatos a) orgánicos entran en consideración preferiblemente isocianatos polivalentes aromáticos.
- Específicamente se mencionan por ejemplo: 2,4- y 2,6-toluileno-diisocianato (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianato (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianatos, polifenil-polimetileno-poliisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianatos y polifenil-polimetileno-poliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y toluilendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden ser empleados individualmente o en forma de mezclas.
- 20 Frecuentemente se emplean también los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que son obtenidos por reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. Como ejemplos se mencionan di- y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados pueden ser mezclados dado el caso mutuamente o con poliisocianatos orgánicos no modificados como por ejemplo 2,4'-, 4,4'-difenilmetandiisocianato, MDI crudo, 2,4- y/o 2,6-toluileno-diisocianato.
- 25 Aparte de ello pueden encontrar aplicación también productos de reacción de isocianatos polivalentes con polioles polivalentes, así como sus mezclas con otros di- y poliisocianatos.
- 30 Se ha probado particularmente como poliisocianato orgánico, MDI crudo con un contenido de NCO de 29 a 33 % en peso y una viscosidad 25°C en el rango de 150 a 1000 mPa.s.
- Otros polioles que pueden ser usados en lugar de o en combinación con los polioles b2) y b3) fueron ya descritos arriba
- 35 A los compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos hacia isocianato pertenecen también los agentes de alargamiento de cadena y agentes de entrecruzamiento, dado el caso usados. Las espumas de poliuretano pueden ser producidas sin o con uso de agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento. Para la modificación de las propiedades mecánicas puede probarse como ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena difuncionales, agentes de entrecruzamiento con tres o más grupos funcionales o dado el caso también mezclas de ellos. Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento
- 40 se usan preferiblemente alcanolaminas y en particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferiblemente 60 a 300.
- Los agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o mezclas de ellos son usados de modo conveniente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferiblemente 2 a 5 % en peso, referida a los compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos hacia grupos isocianato.
- 45 La reacción es ejecutada comúnmente en presencia de catalizadores, agentes propelentes así como sustancias auxiliares y/o aditivos.
- Como catalizadores se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los grupos isocianato con los grupos reactivos hacia grupos isocianato. Tales catalizadores son aminas fuertemente básicas, como por ejemplo aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, así como alcanolaminas o compuestos metálicos
- 50 orgánicos, en particular compuestos orgánicos de estaño.

Cuando en las espumas duras de poliuretano debieran incorporarse también grupos isocianurato, se requieren para ello catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se usan comúnmente carboxilatos metálicos, en particular acetato de potasio y sus soluciones.

Dependiendo del requerimiento, los catalizadores pueden ser usados solos o en cualquier mezcla entre ellos.

- 5 Como agente propelente puede usarse preferiblemente agua, la cual reacciona con grupos isocianato para dar escisión de dióxido de carbono. En combinación con o en lugar de agua pueden usarse también los denominados propelentes físicos. Al respecto, son compuestos inertes frente a los componentes de partida, que la mayoría de las veces son líquidos a temperatura ambiente y se evaporan a las condiciones de reacción de uretano. Preferiblemente el punto de ebullición de estos compuestos está por debajo de 50 °C. Entre los propelentes físicos se cuentan también compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y están incorporados bajo presión en los componentes de partida o bien disueltos en ellos, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos y fluoroalcanos de bajo punto de ebullición.

- 15 La mayoría de las veces los compuestos son elegidos de entre el grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con por lo menos 4 átomos de carbono, dialquileteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular tetrametilsilano.

- 20 Como ejemplos se mencionan propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiletiléter, metilbutiléter, formiato de metilo, acetona, así como fluoroalcanos, que pueden descomponerse en la troposfera y por ello no son dañinos para la capa de ozono, como trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, así como perfluoroalcanos como C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, C₆F₁₄, y C₇F₁₇. Los mencionados propelentes físicos pueden ser usados solos o cualquier combinación de ellos.

- 25 Particularmente preferido, el agente propelente contiene por lo menos un hidrocarburo alifático o cicloalifático que contiene preferiblemente por lo menos 4 átomos de carbono. En una forma preferida de ejecución del método de acuerdo con la invención, se usa como agente propelente una combinación de agua y un hidrocarburo alifático. Son hidrocarburos preferidos n-pentano, isopentano y ciclopentano.

En caso de ser necesario, el método de acuerdo con la invención es ejecutado en presencia de agentes de retardo de la llama así como sustancias auxiliares y/o aditivos.

- 30 Como agentes de retardo de la llama pueden estar para el uso ésteres orgánicos de ácido fosforoso y/o ácido fosfónico. Preferiblemente se emplean compuestos no reactivos frente a los grupos isocianato. También los ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro pertenecen a los compuestos preferidos.

Son representantes típicos de este grupo de agentes de retardo de la llama trietilfosfato, difenilcresilfosfato, tris-(cloropropil)-fosfato así como dietiletanofosfonato.

- 35 Aparte de ello, pueden estar para el uso también agentes de retardo de la llama que contienen bromo. Como agentes de retardo de la llama que contienen bromo se emplean preferiblemente compuestos que exhiben grupos reactivos frente a los grupos isocianato. Tales compuestos son la mayoría de las veces ésteres del ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos con grupo alcoxilo del dibromobutenodiol. También pueden estar para aplicación los compuestos que se derivan de la serie de los compuestos bromados de neopentilo que contienen grupos OH.

- 40 Como sustancias auxiliares y/o aditivos están para el uso las sustancias de por sí conocidas para este propósito, por ejemplo sustancias superficialmente activas, estabilizantes de espuma, reguladores celulares, materiales de relleno, pigmentos, colorantes, agentes de retardo de la llama, agentes protectores contra la hidrólisis, antiestáticos, agentes con efecto fungistático y bacteriostático.

- 45 En el manual de plásticos, volumen 7, "Polyurethane" editorial Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993 se encuentra por ejemplo información más detallada sobre los materiales de partida, agentes propelentes, catalizadores así como sustancias auxiliares y/o aditivos empleados en la ejecución del método de acuerdo con la invención.

- 50 Para la producción de las espumas duras de poliuretano se hacen reaccionar los poliisocianatos a), y los compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos frente a grupos isocianato, en cantidades tales que el índice de isocianato está en un rango entre 100 y 220, preferiblemente entre 115 y 195. Las espumas duras de poliuretano pueden ser producidas de modo discontinuo o continuo con ayuda de dispositivos conocidos de

mezcla. En la producción de espumas de poliisocianurato puede trabajarse también con un índice mayor, preferiblemente a 350.

5 Comúnmente se producen las espumas duras PUR de acuerdo con la invención según el método de dos componentes. En este método se mezclan los compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos frente a grupos isocianato, con el agente de retardo de la llama, los catalizadores c), el agente propelente d), así como las otras sustancias auxiliares y/o aditivos, hasta dar un denominado componente de polioliol y estos se hacen reaccionar con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y dado el caso agentes propelentes, también denominados como componente de isocianato.

10 Los componentes de partida son mezclados la mayoría de las veces a una temperatura de 15 a 35°C, preferiblemente de 20 a 30°C. La mezcla de reacción puede ser depositada con equipos de dosificación de alta o baja presión en artefactos cerrados de soporte. Según esa tecnología se producen por ejemplo elementos de sándwich de manera discontinua.

15 Aparte de ello, la mezcla de reacción puede ser depositada o atomizada libremente también sobre superficies o en espacios huecos abiertos. Según este método, se aíslan en sitio tejados o bien receptáculos complejos. La mezcla de reacción puede ser aplicada también en un sitio o en varios sitios simultáneamente en un molde cerrado también de geometría compleja. La posición de inyección de la mezcla de reacción puede hallarse en diferentes posiciones del molde. En el momento de la inyección de la mezcla de reacción, el molde puede ser alineado de modo diferente respecto a las direcciones espaciales. Tales métodos son típicos por ejemplo para la producción de aparatos de refrigeración. Así mismo, la mezcla de reacción puede ser depositada en un molde abierto, el cual es cerrado
20 después de la terminación de la operación de llenado. Este procedimiento es típico por ejemplo para la producción de puertas de aparatos de refrigeración.

También es una forma preferida de ejecución del método de acuerdo con la invención, la mezcla continua del componente de isocianato con el componente de polioliol, para la producción de elementos de sándwich o elementos de dique sobre instalaciones de doble banda. En esa tecnología es común dosificar los catalizadores y el agente propelente mediante otras bombas de dosificación en el componente de polioliol. Al respecto, pueden dividirse los componentes empleados en hasta 8 componentes individuales. Las recetas de producción de espumas derivadas del método de dos componentes se convierten de modo sencillo al procesamiento de sistemas de varios
25 componentes.

30 Las espumas duras de poliuretano producidas según el método de acuerdo con la invención pueden ser producidas con un muy corto tiempo de separación del molde, sobre una base de un componente de polioliol estable de fases, lo cual hace posible longitudes de ciclo significativamente más cortas. En el componente de polioliol son solubles, a pesar de la presencia del polioliol injerto, grandes cantidades de agente propelentes físicos, de modo que en el elementos se pueden lograr densidades por debajo de 30 g/l. Las propiedades de las espumas respecto a la resistencia a la presión, conductividad del calor y calidad de las superficies de espuma/formación de cavidades, son
35 excelentes.

La invención debería ser descrita en más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

a) Producción de los polioliol injertos

40 Para la producción de los polioliol injertos se colocan previamente el polioliol vehículo, el iniciador, el moderador y 10 % en peso de la cantidad de macrómero en un reactor provisto de un agitador y se calienta la mezcla a 100°C. A continuación se dosifican de modo continuo los monómeros y 90% del macrómero. Después de 165 minutos de reacción a 115°C se separan por destilación por 2 horas a 10 mbar y 125°C los monómeros que no reaccionaron.

Moderador: Dodecanotiol 1% (referido a la cantidad de monómeros)

Iniciador: Wako® V601 0.45% (dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato) (referido a la cantidad de monómeros)

45 En las tablas 1 y 2 se indican los otros materiales de partida e índices de los polioliol injertos.

Tabla 1: Polioli injerto

Polioli injerto	V1	V2	V3	1	2	3
Polioli vehiculo	Polioli 3	Polioli 3	Polioli 3	Polioli 3	Polioli 3	Polioli 3
Polietersi- loxano	-	15%	15%	15%	15%	12%
Contenido de materia seca	45%	35%	35%	40%	40%	40%
ACN:STY	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1	3:1
Macrómero		GV50	GV46	GV41 H	GV41	GV10
Tamaño de particula	1 µm	60 µm	5 µm	0.2 µm	0.4 µm	0.8 µm
Estabilidad	Separa- ción de partículas en la formula- ción	Mala estabili- zación del polioli injerto. Separa- ción de particu- las en la formula- ción	Mala estabili- zación del polioli injerto. Estabili- dad de fases en la formula- ción	Estabilidad de fases en la formulación	Estabili- dad de fases en la formula- ción	Estabili- dad de fases en la formula- ción

Continuación Tabla 1

	4	5	6	7
Polioli vehiculo	Polioli 3	Polioli 3	Polioli 3	Polioli 3
Polietersi- loxano	15%	15%	12%	12%
Contenido de materia seca	40%	40%	40%	40%
ACN:STY	3:1	3:1	1:1	3:1
Macrómero	E	GV16	GV41	GV41
Tamaño de particula	0.4 µm	0.4 µm	0.8 µm	0.8 µm
Estabilidad	Estabilidad I de fases en la formulación	Estabilidad I de fases en la formulación	Estabilidad de fases en la formulación	Estabilidad de fases en la formulación

Tabla 2: Macrómeros empleados

Macrómero	a	b	c	d	e	f	g	h
GV41	4400	3.6	1020	17	68:32	0.9	22000	0.20
GV41 H	2200	3.2	1020	8	68:32	0.9	10500	0.21
E	4000	2.4	900	25	60:40	0.9	26000	0.15
GV 10	4400	6.0	900	8.6	69:31	0.9	12100	0.36
GV16	3000	6.3	1700	5.1	60:40	0.9	11700	0.26
Comparación								

Macrómero	a	b	c	d	e	f	g	h
GV46	4050	9.5	970	4.6	60:40	0.9	8500	0,48
GV50	5050	22.1	1870	2	68:32	0.9	8800	0.57

Las siguientes definiciones se refieren a la fórmula general (I)

a - peso molecular de la cadena de polisiloxano

b - número promedio de los átomos de Si entre las ramificaciones

c - peso molecular de una cadena lateral

d - número promedio de las ramificaciones en la molécula

e - relación de óxido de etileno a óxido de propileno en las cadenas laterales

f - número promedio de los grupos OH, que pueden reaccionar con un enlace C=C terminal

g - peso molecular total del macrómero (cadena de polietersiloxano)

h - relación de los componentes hidrófobos de la molécula (cadena de polisiloxano) a peso molecular total (a/g)

Espumas

Producción de espumas duras (producción de espuma en máquina)

- 5 Se mezclan los diferentes poliols, estabilizantes, catalizadores, con agua y el agente propelente en las relaciones indicadas en la Tabla 1. Se mezclan 100 partes en peso del componente de poliols con las respectivas cantidades mencionadas en la Tabla 1 de una mezcla de difenilmetanodiisocianato y polifenileno-polimetileno-poliisocianato con un contenido de NCO de 31,5 % en peso y una viscosidad de 200 mPas (25° C), en una máquina de producción de espuma de alta presión del tipo Pruromat® HD 30 (Elastogran GmbH). Se inyecta la mezcla de reacción en un
- 10 molde de dimensiones 200 cm x 20 cm x 5 cm o bien 40 cm x 70 cm x 9 cm y se deja allí formar la espuma. Las propiedades e índices de las espumas obtenidas se indican en la Tabla 1.

- 15 Las espumas duras de poliuretano producidas según el método de acuerdo con la invención pueden ser producidas con un muy corto tiempo de separación del molde, sobre la base de un componente de poliols estable de fases, lo cual hace posible una longitud de ciclo significativamente más corta. En el componente de poliols son solubles, a pesar de la presencia del poliols injerto, grandes cantidades de agente propelentes físicos, de modo que en el elemento se pueden lograr densidades por debajo de 30 g/l. Las propiedades de las espumas respecto a la resistencia a la presión, conductividad del calor y calidad de las superficies de espuma (formación de cavidades), son excelentes

- 20 La conductividad del calor es determinada según DIN 52616. Para la producción de cuerpos de prueba se deposita la mezcla de reacción de poliuretano en un molde de las medidas 200 x 20 x 5 cm³ (10 % de sobrellenado) y después de algunas horas se corta del centro un cuerpo de prueba de la dimensión 20 x 20 x 2 cm³.

La resistencia a la presión es determinada según DIN 53421 / DIN EN ISO 604.

- 25 La capacidad para fluir es una magnitud adimensional y es el cociente de densidad de tubo de ánima a densidad de tubo con espuma libre. La densidad de entrecruzamiento es calculada a partir de los tubos huecos utilizados según la fórmula de la p. 245 de T. Broennum "CFC-free polyurethane pipe insulation foams for use in district heating systems", PU World congress 1991, pp. 243-249.

T_{max} es determinado con un filamento de medición de temperatura, el cual durante la reacción de espuma está introducido en el núcleo de la misma.

Tabla 3: Propiedades de la espuma:

	Comparación 1	Comparación 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Poliol 2	47.9	47.9	47.9	47.9	47.9	47.9	50
Poliol 1	30	30	30	30	30	30	25
Poliol 3	16						
Poliol injerto V1		16					
Poliol injerto 1			16				
Poliol injerto 7				16			
Poliol injerto 4					16		
Poliol injerto 5						16	
Poliol injerto 3							18
Dipropilenglicol							1
Agua	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
Estabilizante	2	2	2	2	2	2	2
Catalizador de amina	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Ciclopentano	70	13	13	13	13	13	13
Conductividad del calor [mW/mK]	19.7	19.6	19.8	20.0	19.6	19.9	19.7
Densidad en la remoción del molde (3 min, sobreempaque de 20%) [mm]	95.5	93.9	93.7	94.4	94	94	94
Capacidad para fluir	1.31	1.34	1.34	1.32	1.31	1.32	1.33
Resistencia a la presión (sobre empaque de 15%) [N/mm ²]	15.5	16.6	16.1	16.4	16.3	16.5	16.7
Densidad de entrecruzamiento	2.57	2.53	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35
T _{max} [° C]	158	149	150	148	147	149	151
Viscosidad del polioli a 20 °C [mPas]	6900	16000	10000	11000	11000	10000	10000
Estabilidad de fases a 20 °C [mPas]	Si	No	Si	Si	Si	Si	Si

ES 2 557 754 T3

Poliol 1 - Polieteralcohol de TDA vecinal y óxido de etileno y óxido de propileno con un número hidroxilo de 390 mg KOH/g y una viscosidad de 17000 mPas a 25° C;

Poliol 2 - Polieteralcohol de sacarosa, glicerina y óxido de propileno con un número hidroxilo de 440 mg KOH/g y una viscosidad de 20000 mPas a 25°C;

- 5 Poliol 3 - Polieteralcohol de TDA vecinal y óxido de etileno y óxido de propileno con un número hidroxilo de 160 mg KOH/g y una viscosidad de 800 mPas a 25° C;

Poliol 4 es un polieteralcohol de glicerina y óxido de propileno con un número hidroxilo de 400 mg KOH/g y una viscosidad de 350 mPas a 25° C;

El estabilizante es Tegostab B8462 (Estabilizante de silicona);

- 10 El catalizador es una mezcla de N,N dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'',N''-pentametildietilenetriamina y Lupragen N600 en la relación 53:26:21;

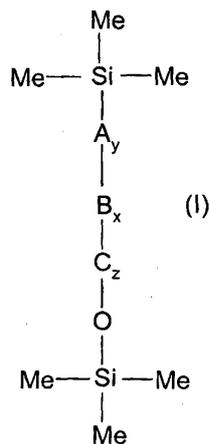
Comparación 1: sistema base sin material de relleno;

Comparación 2: mejor remoción del molde, pero muy viscosa, sin estabilidad de fases; Ejemplos 1-5 de acuerdo con la invención: mejor remoción del molde, viscosidad aceptable y estabilidad de fases.

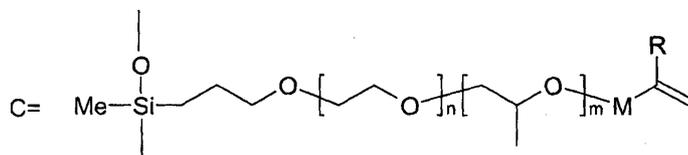
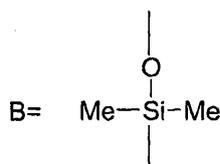
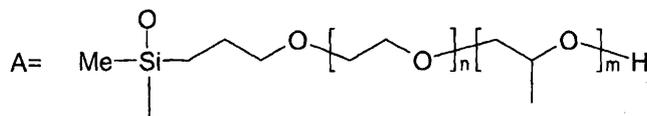
15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polieteralcoholes que contienen partículas, que pueden ser producidos mediante polimerización in-situ de monómeros olefinicamente insaturados en un polieteralcohol, caracterizados porque la polimerización es ejecutada en presencia de por lo menos un compuesto (A) que contiene una cadena de polisiloxano a la cual están unidas por lo menos una cadena de poliéter que contiene por lo menos un átomo reactivo de hidrógeno, y una cadena de poliéter que contiene por lo menos un doble enlace olefínico.
2. Polieteralcoholes que contienen partículas según la reivindicación 1, caracterizados porque los compuestos (A) exhiben la fórmula general (I)



10 en donde



15 en donde A, B y C están dispuestos de manera aleatoria y x, y y z son elegidos de modo que la relación en peso de la cadena de polisiloxano al peso molecular total es de 0,1 a 0,4,

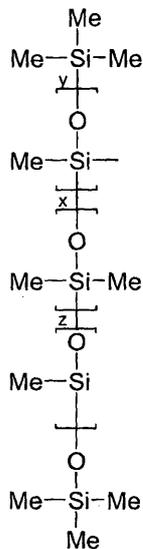
Me es un grupo metilo,

R es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono,

M es un grupo alquilenos o arileno o grupo aralifático con 2 a 10 átomos de carbono, que puede estar unido por un enlace éter, éster, uretano, carbonato o acetal a la cadena de poliéter,

20 m, n son números enteros que son elegidos de modo que el peso molecular M_n de las unidades A y C está en el rango entre 500 y 2000 y la relación n : m está en el rango de 25 : 75 a 75 : 25,

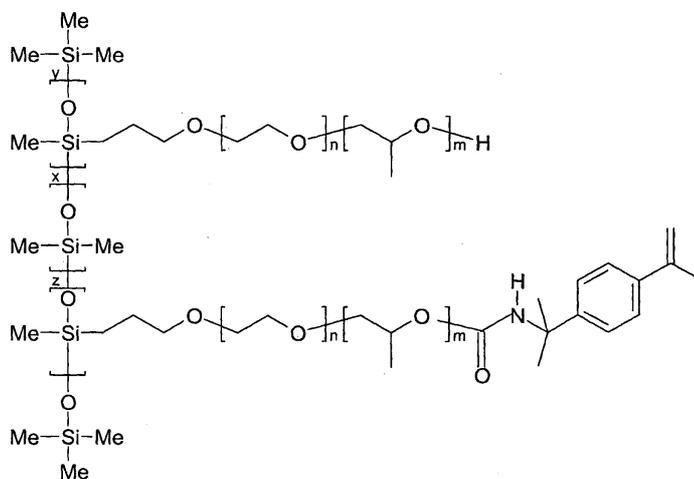
en donde la cadena de polisiloxano



exhibe un peso molecular M_n entre 2000 y 4500.

- 5 3. Polieteralcoholes que contienen partículas según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque los compuestos

(A) exhiben la fórmula general (II),



(II)

en donde las variables Me y m, n, x, y y z tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

- 10 4. Polieteralcoholes que contienen partículas, según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizados porque los compuestos (A) exhiben 0,7 a 1 grupo C en la molécula.

5. Polieteralcoholes que contienen partículas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque los compuestos (A) exhiben un peso molecular M_n de 8000 a 30000.

6. Polieteralcoholes que contienen partículas según las reivindicaciones 2 o 3, caracterizados porque los compuestos (A) exhiben 8 a 25 unidades A y/o C en la molécula.

- 15 7. Polieteralcoholes que contienen partículas según una de las reivindicaciones a 6, caracterizados porque entre cada 2 unidades A y/o C hay en promedio 2 a 8 unidades C.

8. Polieteralcoholes que contienen partículas según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque ellos exhiben un contenido de partículas de 35 % en peso a 65 % en peso, referido al peso del polieteralcohol que contiene partículas.
- 5 9. Polieteralcoholes que contienen partículas según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque ellos exhiben un número hidroxilo de 40-260 mg KOH/g.
- 10 10. Polieteralcoholes que contienen partículas según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque como monómeros olefínicamente insaturados se emplean estireno y/o acrilonitrilo.
11. Método para la producción de polieteralcoholes que contienen partículas, mediante polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en un polieteralcohol, caracterizado porque la polimerización ocurre en presencia de por lo menos un compuesto (A), que contiene una cadena de polisiloxano a la cual están unidas por lo menos una cadena de poliéter que contiene por lo menos un átomo reactivo de hidrógeno y una cadena de poliéter que contiene por lo menos un doble enlace olefínico.
12. Método para la producción de poliuretanos mediante reacción de
- a) poliisocianatos con
- 15 b) compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos hacia grupos isocianato, caracterizado porque el componente b) contiene por lo menos un polieteralcohol que contiene partículas b1) según una de las reivindicaciones 1 a 10.
13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque el polieteralcohol que contienen partículas b1) está presente en una cantidad de 10 a 30 % en peso, referida al peso del componente b).
- 20 14. Poliuretanos que pueden ser producidos según el método de las reivindicaciones 12 o 13.
15. Empleo de polieteralcoholes que contienen partículas, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, para la producción de poliuretanos.