

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el tenido de la Memoria adjunta.

489210
FECHA DE PRESENTACION
6 MAR 1980

AI

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 29 08 628.0	6 de Marzo de 1979	República Federal
C14C ¹ 11/00,	DOBAN 3/14,	CO9D 3/22, Alemania.
		B32B 27/40
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LACAS DE UN SOLO COMPONENTE.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Klaus Noll, Wolfgang Speicher, Josef Pedain, Rosemarie Schmid.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a lacas para el recubrimiento cubridor del grano y de alto brillo para el cuero.

Además de los aprestos que protegen el cuero y modifican ventajosamente sus propiedades sin influenciar sin embargo las características del cuero, se emplean en la industria del cuero también lacas que modifican visiblemente la superficie graneada del cuero ó bién la cubren totalmente. Tales capas se aplicaron anteriormente exclusivamente sobre el cuero negro debiendo destacar la intensidad del negro y darle al cuero una superficie altamente brillante. Hoy día este método de terminar el cuero se emplea ampliamente para fines decorativos.

Por lo tanto, a los materiales de recubrimiento se les imponen cada vez mayores exigencias y los poliuretanos ("PUR") tienen, al igual que en otros terrenos para el ennoblecimiento de superficies, también una posición punta en las lacas para cueros debido a su excelente calidad.

Desde hace tiempo se realizan lacados del cuero a base de lacas PUR empleando sistemas de dos componentes. En estos sistema se aplica, como es sabido, una mezcla de poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos, y el poliuretano terminado se produce después de la aplicación directamente sobre la superficie del cuero. Solo según este procedimiento se han podido obtener hasta ahora películas de alto brillo empleando poliésteres hidroxílicos. El procedimiento tiene, sin embargo, también serias desventajas:

- 1.) El tiempo de procesamiento de la mezcla de isocianato y compuesto hidroxílico es limitado y las propiedades de fluido cambian gradualmente durante el reposo.

2.) La humedad de la atmósfera ambiental tiene durante el tiempo de secado de las capas de laca frecuentemente una influencia impredecible sobre las propiedades del cuero lacado terminado.

5 3.) Las capas de poliuretano terminadas tienen frecuentemente una resistencia térmica inadecuada bajo carga, lo que limita su elaboración en máquinas conformadoras por calor.

10 Por lo tanto no han faltado ensayos para evitar estas desventajas. Una vía posible es el empleo de lacas de un solo componente secadoras al aire o bien bajo humedad que, si bien se puede almacenar durante un período arbitrariamente largo en un recipiente cerrado, secan sin embargo en breve tiempo después de aplicar sobre el cuero. Tales lacas contienen aún grupos isocianato libres y pertenecen en general a la

15 clase de los así llamados prepolímeros.

Era por lo tanto evidente evitar con tales lacas de un solo componente reactivas las desventajas de los sistemas de dos componentes, especialmente en la inadecuada estabilidad al almacenamiento. Estos ensayos, sin embargo, no han

20 conducido hasta ahora al éxito deseado. En detalle, las lacas de un solo componente conocidas tienen las siguientes serias desventajas:

25 1.) Los prepolímeros de poliéster le dan, contrario a los sistemas de dos componentes que contienen asimismo hidroxilpoliéster, a los lacados terminados un brillo inadecuado y un cuerpo insuficiente y son por lo tanto inferiores a las correspondientes lacas de dos componentes.

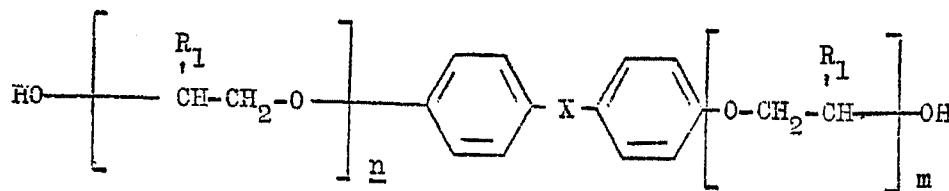
2.) Los prepolímeros que contienen hidroxilpoliéster sí bien

muestran un brillo suficiente, tienen también una propiedad que los hace inadecuados, especialmente para los cueros teñidos de oscuro: de los cueros migran las grasas naturales y sintéticas a través de la laca hacia su superficie y sedimentan allí en forma de depositos nubosos que reducen el brillo y frecuentemente le dan al cuero, además de un descoloreamiento, un tacto desagradable. Con los métodos usuales, tales como por ejemplo la adición de compuestos de silicona, no se evita este inconveniente.

Con las lacas para cuero de un solo componente según la presente invención, descritas a continuación, se pudieron evitar ahora todas estas desventajas y poner a disposición sistemas que con respecto al nivel de propiedades son equiparables a las lacas de dos componentes y, además, muestran ventajas adicionales con respecto a la capacidad de almacenamiento y elaboración. Sorprendentemente se ha descubierto que una mezcla de hidroxilpoliésteres y especialmente hidroxilpoliésteres como componente poliol conduce a prepolímeros que dan un recubrimiento con alto brillo, alta resistencia a la flexión, excelente cuerpo y un efecto sellador a los aditivos del cuero.

Objeto de la presente invención son lacas de un solo componente endurecedoras bajo humedad a base de productos de reacción, conteniendo grupos isocianato libres, de polioles de alto peso molecular con una funcionalidad media de 2 hasta 3, poliisocianatos y, en caso dado compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, que se caracterizan porque el poliol de alto peso molecular se constituye de una mezcla de (a) un hidroxilpoliéster con un peso molecular medio de 500

hasta 6000, (b) un hidroxilpoliéter de fórmula general



donde

5 R_1 significa hidrógeno, un resto C_1 - C_4 -alquilo ó un resto fenilo,

X significa uno de los restos divalentes $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{SC}_2-$, $-\text{CO}-$ ó $-\text{C}(\text{R}_2\text{R}_3)-$, donde

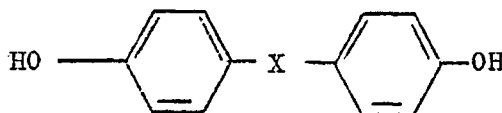
R_2 y R_3 son iguales ó diferentes y significan hidrógeno ó un resto C_1 - C_4 -alquilo, y

10 n y m estan por un número entero superior a >0 , donde $(n+m)$ se selecciona de manera que el peso molecular medio del hidroxilpoliéter ascienda a 300 hasta 1200, preferentemente 350 hasta 800, así como, en caso dado

15 (c) un ulterior poliéterpoliol con un peso molecular de 500 hasta 6000

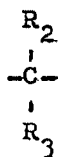
siendo la proporción de (b) en la cantidad total del poliol de alto peso molecular de un 3 hasta 30 % en peso, preferentemente de un 4 hasta 20 % en peso, y aquella de (c) de un 0 hasta 5 % en peso, preferentemente de un 0,5 hasta 3 % en peso.

20 Los hidroxilpoliéteres (b) se obtienen en forma, en sí conocida por poliadición de epóxidos a moléculas iniciadoras de fórmula:



donde X tiene el significado arriba indicado.

Tienen preferencia aquellos iniciadores en los cuales X signi-
fica



teniendo preferencia aquellos en los cuales $R_2 = R_3 = -CH_3$.

5 Como epóxidos entran en consideración, por ejemplo, óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido estirénico ó también las mezclas de estos compuestos, preferentemente, sin embargo, óxido propilénico.

10 Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo a emplear en la preparación de las lacas según la presente invención son, por ejemplo, productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear también para la obtención
15 de los poliésteres también los correspondientes anhídridos de ácido carboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico con alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática,
20 cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estan sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados.

Como ejemplos de tales ácidos carboxílicos y sus derivados sean mencionados:

25 Acido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido te-

trahidro ftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetracloro-ftálico, anhídrido del ácido endometilentetrahydroftálico, anhídrido del ácido glutárico, ácido maléico, anhídrido del ácido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos insaturados, dimerizados y trimerizados, en caso dado en mezcla con ácidos grasos insaturados, monómeros, tal como ácido oléico; tereftalato de dimetilo y tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2)- y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilopropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, formita, glicosido metílico, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y polietilenglicoles superiores, dipropilenglicol y polipropilenglicoles superiores así como dibutilenglicol y polibutilenglicoles superiores. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona, o de ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicarboxílico.

La funcionalidad hidroxilo media de estos poliésteres no debiera sobrepasar esencialmente 3, preferentemente se encuentra entre 2 y 3; menos preferentes son los ésteres tetrafuncionales y de mayor funcionalidad. El peso molecular de los poliésterpolioles (a) debiera encontrarse entre 500 y 6000, preferentemente entre 800 y 3000.

En una forma de ejecución preferente de la invención se emplean en la preparación de las lacas, además de los

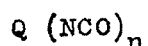
hidroxilpoliésteres (a) y los hidroxilpoliéteres (b) arriba descritos simultaneamente también pequeñas cantidades de un hidroxilpoliéter (c) "convencional".

Estos poliéteres que llevan asimismo como mínimo 2, preferentemente 2 hasta 3 grupos hidroxilo, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidro furano, óxido estirénico ó epiclorohidrina, consigo mismo, por ejemplo, en presencia de catalizadores Lewis, tales como BF_3 , o por adición de estos epóxidos, preferentemente de óxido etilénico y óxido propilénico, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, amoniaco ó aminas, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, glicerina, sorbita, formita, anilina, etanolamina ó etilendiamina.

Poliéteres (c) preferentes son aquellos que contienen un átomo de nitrógeno terciario. Estos se deben emplear simultaneamente en la preparación de la laca de un solo componente según la presente invención en cantidades no superiores a un 5 %, preferentemente inferiores a un 3 % referido a la cantidad total de poliol de alto peso molecular.

Como componente isocianato entran en consideración para la preparación de los prepolímeros de NCO contenidos en las lacas según la presente invención en principio todos los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y, preferentemente, aromáticos en sí conocidos, tal y como se describe, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 hasta 136, por ejemplo, aque-

llos de fórmula



5 donde n representa 2-4, preferentemente 2, y Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2-18, preferentemente 6-10 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4-15, preferentemente 5-10 átomos de carbono, un resto hidrocarburo aromático con 6-15, preferentemente 6-13 átomos de carbono, ó un resto hidrocarburo aralifático con 8-15, preferentemente 8-13 átomos de carbono, por ejemplo, etilen-diisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (publicación alemana DE-AS 1 202 10 785, patente US 3 401 190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o 4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato y polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430 y 848 671. 25

También se pueden emplear simultáneamente ó mezclar con el prepolímero terminado los poliisocianatos modificados, por ejemplo, los productos de reacción de diisocianatos, tales

5 como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno, 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano ó 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, así como sus mezclas con trioles tales como trimetilolpropano, trimetiloletano, hexantriol ó glicerina, poliisocianatos conteniendo grupos isocianurato, por ejemplo de los diisocianatos arriba mencionados, así como los biuret poliisocianatos y alofanatopoliisocianatos en sí conocidos.

10 En caso dado se pueden emplear en la preparación de los prepolímeros de NCO también polioles (preferentemente di- y trioles) con un peso molecular inferior a 300.

15 Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol -(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, dibromobutendiol (patente US 3 723 392), glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinina, manita y sorbita, aceite de ricino, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles superiores con un peso molecular hasta 300, dipropilenglicol, polipropilenglicoles superiores con un peso molecular hasta 300, dibutilenglicol, polibutilenglicoles superiores con un peso molecular hasta 300, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, di-hidroximetil-hidroquinona, dietanolamina, n-metildietanolamina, trietanolamina y formitas.

25 La proporción entre los grupos NCO y grupos OH no debiera sobrepasar 2 en la obtención de los prepolímeros ya que, por una parte, sube el contenido en diisocianato aromático libre, fisiológicamente incompatible, con la proporción de equivalencia de NCO/OH y, por otra parte, el peso molecu-

30

lar medio que baja según se reduce la proporción NCO/OH del prepolímero favorece un secado rápido. Sin embargo, la proporción no debiera bajar en lo posible por debajo de 1,3:1, ya que el tamaño de molécula considerable conduce a una mala fluidez y pérdida del brillo. El margen preferente de la proporción de equivalencia NCO/OH se encuentra entre 1,6 : 1 y 1,8 : 1. El contenido en NCO del prepolímero asciende por regla general a un 1 hasta 10 % en peso, preferentemente a un 2 hasta 8 % en peso.

Una ventaja especial de las lacas de un solo componente según la presente invención consiste en que se pueden emplear partiendo de soluciones altamente concentradas. Debido al peso molecular relativamente bajo del prepolímero de isocianato se obtienen soluciones que con una concentración de un 70 % en peso muestran viscosidades de solo aproximadamente 5000 hasta 10 000 m Pas/25°C.

Naturalmente no existen límites para la dilución de las lacas según la presente invención. Por otra parte es posible, siempre que se hayan seleccionado adecuadamente los productos de partida, alcanzar concentraciones hasta un 85 % en peso. Independientemente de los evidentes ahorros en el transporte se debiera mantener la cantidad de disolvente lo más reducida posible también por razones ecológicas. Fundamentalmente son adecuados como diluyentes todos los disolventes que no sean reactivos con respecto a los grupos isocianato, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos en sí conocidos, las cetonas y los ésteres, pero también los disolventes altamente polares tales como dimetilformamida ó n-metilpirrolidona, si bién este último es menos preferente. Ventajosamente se pueden emplear mezclas de distintos disolventes de alto punto

de ebullición para lograr un rapido secado de las lacas con buena nivelación.

5 Las lacas de un solo componente según la presente invención se pueden dotar de aditivos arbitrarios, esto es, por ejemplo, con catalizadores en sí conocidos para acelerar el secado, con los agentes conocidos para mejorar la fluidez, por ejemplo, aceites de silicona o prepolímeros de isocianato conteniendo polisiloxanos, ó también con colorantes ó pigmentos para lograr efectos decorativos especiales, etc.

10 Las lacas de un solo componente según la presente invención se pueden aplicar mediante rasqueta, pulverización ó colada. Preferentemente se emplean en tales cantidades de manera que después del secado se forme una película de 200 hasta 500 μ m de espesor. Naturalmente se pueden aplicar tam-
15 bién cantidades inferiores de manera que debajo del acabado de alto brillo se pueda apreciar aún bién la estructura del sustrato.

Después de como máximo 8 horas está la capa de laca tan seca que los artículos lacados se pueden apilar. El logro
20 de la resistencia definitiva puede, sin embargo, tardar aún algunos días (se seca a temperaturas de 20-120°C, preferentemente, sin embargo, a temperatura ambiente).

Tiene entonces la capa de laca un brillo excelente y un buen cuerpo, excelente estabilidad a la flexión y no se
25 pega en las máquinas conformadoras bajo calor.

Una ventaja especial de las lacas según la presente invención consiste en que los recipientes una vez abiertos, si se vuelven a cerrar bién, son casi ilimitadamente estables al almacenamiento y también después de un largo período de
30 tiempo tienen la misma viscosidad y velocidad de secado. Dicho

en otras palabras: el usuario ya no esta obligado a consumir totalmente la cantidad de laca preparada para el recubrimiento o considerar en caso dado un resto como perdida.

5 Si bién las lacas de un solo componente según la presente invención debido a su cuadro de propiedades son principalmente adecuadas para el recubrimiento del cuero, esto naturalmente no significa que no se puedan cubrir ó lacar con ellas otros sustratos. Debido a su buena elasticidad son especialmente adecuadas para sustratos flexibles. Entre estos
10 se encuentran las estructuras laminares flexibles recubiertas, tales como por ejemplo, los cueros sintéticos PUR sobre los cuales se aplican las lacas según la presente invención como acabado. Además, también se pueden recubrir dando alto brillo papeles y cartones y, finalmente, también se pueden lacar con
15 ellas los materiales sintéticos flexibles que pueden ser espumados ó compactos.

Los ejemplos a continuación sirven para explicar la invención. Si no se señala otra cosa las indicaciones cuantitativas se han de entender como partes en peso ó bién % en
20 peso.

Ejemplo 1

685 partes de un poliéster de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano (índice OH 60), 55 partes de un polipropilenglicoléter, que se inició sobre 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (índice OH 200), 9 partes de un polipropilenglicoléter, iniciado sobre trietanolamina, con el índice OH
25 95, 40 partes de trimetilolpropano y 18 partes de butandiol-1,3 se calientan juntos a 100°C y a esta temperatura se deshidrata bajo un vacío de unos 16 Torr durante media hora.

Después de enfriar a unos 70°C se agregan 326 partes de 2,4-diisocianatotolueno y la mezcla de reacción se agita hasta que el contenido en NCO ascienda a un 5,5 %. Después se diluye con una mezcla de 81 partes de xileno y 405 partes de acetato de glicolmonoetiléter. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 76 partes de un compuesto conteniendo grupos isocianato de un 11 % de bishidroximetildimetilpolisiloxano (índice OH: 200), 56 % de un producto de adición de 3 moles de 2,4-diisocianatotolueno y 1 mol de trimetilolpropano, así como un 33 % de acetato de glicolmonoetiléter, y se agita. El producto terminado tiene una concentración de un 70 %, un contenido en NCO de un 3,4 % y una viscosidad de aproximadamente 5000 mPas/20°C.

Con ayuda de una pistola pulverizadora "airless" se aplica sobre un cuero imprimado de negro con un aglutinante de acrilato comercial de la laca arriba descrita una película de unos 200 μ m de espesor en humedo. Después de secar durante la noche a temperatura ambiente se obtiene una película de laca seca, altamente brillante, que resiste sin daño alguno 50 000 flexiones en el Bally-Flexometro y cuya superficie se mantiene brillante y clara sin variación alguna durante más de 2 semanas.

Ejemplo 2

1000 partes de un poliéster de ácido adípico, etilenglicol y 1,4-butandiol (índice OH 56), 250 partes del poliéster descrito en el ejemplo 1, del índice OH 200, así como 59 partes del poliéster descrito en el ejemplo 1, del índice OH 95 se calientan juntos a 100°C y a esta temperatura se deshidratan durante media hora bajo un vacío de unos 16 Torr.

Después de enfriar a unos 60°C se agregan 375 partes de una mezcla de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano en proporción de 60 : 40 y se agita hasta que después de adición en porciones de 577 partes de acetato de etilo se alcance un contenido en NCO de un 1,9 %.

5

Después se agregan 1707 partes de un producto de adición de N, N', N''-tris(3-isocianato-4-metilfenil)-triazinotriona y alcohol laurílico en proporción de 100 : 9, disuelto en acetato etílico al 50 %. El producto terminado tiene una concentración de un 65 %, un contenido en NCO de un 3,6 % y una viscosidad de aproximadamente 4000 mPas. Con ayuda de un "reverse-roll-coaters" se aplica sobre un cartón estampado una película de 20 μ m de espesor en humedo, que después de unos 1,5 minutos se secan a unos 80°C. Después de esto se ha formado sobre el cartón una película seca, altamente brillante, que muestra una lata resistencia a la abrasión y a la flexión.

10

15

20

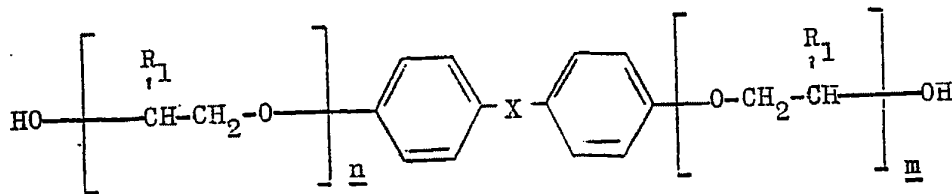
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debé hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de lacas de un solo componente endurecedoras bajo humedad, caracterizado por-
 que un poliol de alto peso molecular, con una funcionalidad
 hidroxilo media de 2 hasta 3, se hace reaccionar a un producto
 de reacción conteniendo grupos isocianato libres con poliiso-
 cianato y, en caso dado, compuestos polihidroxílicos de bajo
 peso molecular, empleandose como poliol de alto peso molecular
 una mezcla de

5
 10 (a) un hidroxilpoliéster con un peso molecular de 500 hasta 6000

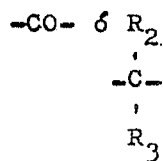
(b) un hidroxilpoliéster de la fórmula general



donde

15 R^1 significa hidrógeno, un resto alquilo con 1-4 átomos de carbono ó un resto fenilo,

X significa uno de los restos divalentes -S-, -O-, -SO₂-,



20 donde R_2 y R_3 son iguales ó diferentes y significan hidrógeno ó un resto C₁-C₄-alquilo y

m y n estan por un número entero >0, donde (n+m) se selecciona de manera que el peso molecular medio del hidroxilpoliéster ascienda a 300 hasta 1200, así como, en caso dado,

(c) un ulterior poliéterpoliol con un peso molecular de 500 hasta 6000, ascendiendo la proporción de (b) en la cantidad total del poliol de alto peso molecular a un 3 hasta 30 % en peso y aquella de (c) a un 0 hasta 5 % en peso.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de (b) en la cantidad total del poliol de alto peso molecular asciende a un 4 hasta 20 % en peso.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción de (c) en la cantidad total del poliol de alto peso molecular asciende a un 0,5 hasta 3 % en peso.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque como (c) se emplea un poliéter conteniendo como mínimo un átomo de nitrógeno terciario.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como (b) se emplea un poliéter iniciado sobre bisfenol A.

20 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque como (b) se emplea un poliéter de óxido polipropilénico.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque como (a) se emplea un poliéster de ácido adípico.

