

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 249**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)  
**C08J 9/34** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2011 E 11755305 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2614112**

54 Título: **Piezas de moldeo de poliuretano espumadas, aligeradas**

30 Prioridad:

**07.09.2010 DE 102010040305**

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

**21.01.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER ZU BERSTENHORST, BIRGIT;  
HALPAAP, REINHARD;  
EISEN, NORBERT y  
PFEUFFER, UWE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 527 249 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

Piezas de moldeo de poliuretano espumadas, aligeradas

La invención se refiere a piezas de moldeo integrales de poliuretano espumadas, aligeradas así como su uso.

5 Los poliuretanos (PUR) basados en isocianatos con grupos NCO unidos a compuestos aromáticos son proclives de forma conocida bajo acción de la luz al coloreamiento. Esto es un problema en aplicaciones exteriores o en piezas interiores que se encuentran bajo acción de la luz. Para la producción de piezas de moldeo que resistan la luz se requiere por tanto una superficie con propiedades correspondientes.

10 Para la preparación de poliuretanos (PUR) con alta resistencia a la luz se usan normalmente isocianatos unidos alifáticamente. Se describe en el documento EP 0379246 B1 un uso de tales isocianatos para la preparación de PUR resistente a la luz. Aquí se preparan envolturas de cubierta resistentes a la luz, por ejemplo, para el uso en paneles de instrumentos. Es posible el acabado de pieles alifáticas compactas y espumadas. El uso de agua como agente expansivo conduce en las espumas a durezas relativamente altas, parcialmente no deseadas, que muestran en el intervalo de menor densidades incluso mayores durezas que las pieles compactas. Además la mayoría de las veces es problemática la determinación de la catálisis de reacción de expansión y reticulación con uso de isocianatos alifáticos. Aquí se debe procesar frecuentemente con determinados catalizadores metálicos. En correspondencia se excluye agua como agente expansivo.

15 Adicionalmente las superficies deben asumir en la zona interior también una función protectora determinada, en la que esta presenta bajo sollicitación una dureza en profundidad débil. A pesar de toda la debilidad en la dureza en profundidad las superficies no pueden verse dañadas rápidamente. Esto se consigue con una superficie densificada. Por tanto se necesita una espuma integral que presente en el núcleo una densidad menor que en el borde.

20 La dureza en profundidad del material se determina en función de la medida de penetración. A este respecto se determina la profundidad de penetración con un penetrador (por ejemplo el penetrómetro Cone H-4236 de la compañía Humboldt) a 1400g de carga y una punta de penetración redondeada con un diámetro de 3 mm lo más pronto después de 24 horas tras el desmoldeo a temperatura ambiente. Valores bajos (< 0,5 mm) representan sistemas duros, valores mayores sistemas blandos comprimibles. Por tanto los componentes de poliuretano poseen con durezas en profundidad a baja elasticidad valores de penetración mayores de 0,5 mm. En un poliuretano espumado en el sentido de la invención la densidad de espuma libre puede ser como máximo de 450 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente como máximo de 350 kg/m<sup>3</sup>.

25 En los documentos EP-A 0 652 250 y WO 2009 097990 se describen procedimientos para la preparación de poliuretanos celulares a partir de isocianatos de la serie de difenilmetano y agentes expansivos de carbamato. En sistemas de PUR que operan con sistemas de carbamato o de dióxido de carbono la dureza en profundidad depende de la dureza de superficie. Por tanto sistemas blandos poseen también una piel blanda que se daña rápidamente y sistemas con una densidad de superficie mayor son siempre duros en dureza de profundidad.

30 Espumas integrales realmente efectivas, es decir de mayor diferencia de densidad entre núcleo y piel, se pueden preparar con el uso de agentes expansivos físicos. A este respecto se usa de modo que en la reacción de poliuretano se libera energía en forma de calor, que conduce a que el o los agentes expansivos pasan a la fase gas, y así forman una espuma. En el borde del componente se puede aportar calor pero por la herramienta, con lo que ahí no se forma espuma y se genera una piel de superficie con una densidad mayor que en el núcleo. Es condición para una buena configuración de la piel por tanto sobre todo una diferencia de temperatura entre el núcleo y la pared de la herramienta que debería ser lo mayor posible. Por tanto se procesa en la mayoría de los casos a temperaturas de la herramienta bajas.

35 Isocianatos alifáticos son de forma conocida claramente menos reactivos que los aromáticos, por tanto se debe aportar claramente más energía a la reacción. Por tanto se necesitan frecuentemente temperaturas de la herramienta de 70 a 90 °C para iniciar la reacción y para poder llegar al endurecimiento. Por tanto debería ser difícil una formación de espuma integral en comparación con los sistemas aromáticos. En consecuencia no es extraño que en la mayor parte de las patentes relativas a espumas integrales en las que se faciliten como componente isocianato tanto poliisocianatos aromáticos como también alifáticos, se usen en los ejemplos finalmente sistemas aromáticos. En consecuencia no es sorprendente que se usen en la mayoría de las patentes de espumas integrales, en las que se aporten como componentes isocianato tanto poliisocianatos aromáticos como también alifáticos, finalmente sistemas aromáticos en los ejemplos, véanse por ejemplo los documentos DE19836662, EP1219674, EP 1282658, US2003225177. Se mantiene por tanto la cuestión de si se pueden conseguir buenos resultados también con isocianatos alifáticos.

Del documento DE 4 203 754 se conoce un procedimiento para la preparación de cuerpos de moldeo que contienen grupos uretano con núcleo peludo y zona de borde densificada, que se espumaron con uso de acetona como agente expansivo.

5 Adicionalmente se establece siempre un mayor nivel de seguridad. A este respecto es deseable poder manejar en lo posible sustancias poco peligrosas, lo que contribuye tanto a aspectos de salud como también en aspectos económicos, ya que la seguridad se debe garantizar con aspiraciones, encapotamientos adicionales etc. Poliisocianatos alifáticos son de forma conocida reconocidos como tóxicos o dañinos para la salud si contienen una determinada cantidad de monómeros libres (caracterización tóxica T, con contenidos en monómeros  $\geq 2\%$  en peso, nocivo, caracterización Xn, con contenidos en monómeros  $> 0,5\%$  en peso y  $< 2\%$  en peso). Por tanto deberían procesarse por motivos de seguridad con sistemas de bajo contenido en monómeros. Estos presentan sin embargo la desventaja de que poseen un contenido en NCO claramente menor que los monómeros, por ejemplo, en forma de uretidonas, isocianuratos, alofanatos, biurets, estructura de iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona o en forma de productos de reacción que contienen grupos uretano e isocianato, los denominados prepolímeros de isocianato. Por tanto se debe usar en la reacción para dar poliuretanos claramente más componentes isocianato. Con igual densidad de piezas de moldeo se diluye el poliuretano, es decir, tienen lugar menos reacciones de poliuretano nuevas que con el uso de monómeros. Debido a que para el diseño de una estructura integral se produce el calor necesario mediante el calor de reacción, debiendo ser los sistemas de bajo contenido en monómeros claramente peores, conformando una piel densificada.

20 Por tanto fue objetivo de la presente invención proporcionar poliuretanos aligerados en un intervalo de densidad aparente amplio con durezas en profundidad de elasticidad blanda, por ejemplo, para el intervalo de aplicaciones de paneles de instrumentos, revestimientos de puertas, reposabrazos y consolas así como un procedimiento para su preparación.

25 De forma sorprendente se pudo conseguir este objetivo con poliuretanos, que se pueden obtener a partir de isocianatos de bajo contenido en monómeros ( $< 0,5\%$  en peso de contenido monomérico), isocianatos alifáticos modificados y compuestos de cadena corta y larga reactivos frente a isocianatos con uso de determinados agentes expansivos físicos.

Son objeto de la presente invención piezas de moldeo integrales de poliuretano espumadas, aligeradas, con una densidad de espuma libre como máximo de  $450 \text{ kg/m}^3$  y una diferencia de densidad entre el núcleo y la piel exterior de la pieza de moldeo de al menos  $90 \text{ kg/m}^3$  que se obtienen a partir de

30 A) compuestos de poliisocianato (ciclo)alifáticos modificados orgánicos con al menos dos grupos isocianato, que no están unidos directamente a un grupo aromático, obtenidos a partir de poliisocianatos (ciclo)alifáticos monoméricos

B) polioles con un peso molecular medio de 1.000 a 15.000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6,

35 C) polioles o poliaminas con un peso molecular de 62 a 500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, como prolongadores de cadena / reticulantes,

D) agentes expansivos

E) dado el caso otros coadyuvantes y aditivos,

40 caracterizado porque el componente A) presenta un contenido en monómeros de poliisocianatos (ciclo)alifáticos menor de  $0,5\%$  en peso y como agentes expansivos D) se usan agentes expansivos físicos del grupo constituido por hidrocarburos (ciclo)alifáticos con hasta 5 átomos de carbono, preferiblemente con 4 a 5, con especial preferencia con 5 átomos de carbono, hidrocarburos parcialmente halogenados u olefinas parcialmente halogenadas respectivamente con hasta 5 átomos de carbono, que se usan en una cantidad de modo que se produce una espuma libre con una densidad de espuma libre como máximo de  $450 \text{ kg/m}^3$  y de modo que se ajusta una diferencia de densidad entre la piel exterior y el núcleo de la pieza de moldeo de al menos  $90 \text{ kg/m}^3$ .

45 La piel exterior se define para la medida de la densidad como capa exterior de la pieza de moldeo con un espesor de 1,5 mm.

Para la preparación de compuestos de poliisocianato A) modificados se usan poliisocianatos (ciclo)alifáticos como compuestos de partida. Poliisocianatos (ciclo)alifáticos adecuados son preferiblemente diisocianatos que se pueden obtener de forma discrecional mediante fosgenación o por procedimientos sin fosgeno, por ejemplo mediante

escisión de uretano térmica, de intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato unidos alifática o cicloalifáticamente. Como compuestos (ciclo)alifáticos son adecuados, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,1-O-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-tri-metil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodiecilo-hexilmetano (Hi<sub>2</sub>-MDI, dado el caso en mezcla con el isómero 2,4'), 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano (IMCI), bis-(isocianatometil)-norborno (NBDI) o mezclas discrecionales de tales diisocianatos. Los compuestos A) modificados producidos a partir de los poliisocianatos (ciclo)alifáticos monoméricos se preparan según procedimientos habitualmente conocidos. Estos presentan de acuerdo con la invención concentraciones de monómeros menores de 0,5 % en peso y contienen como modificación, por ejemplo, estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintrona como se describen a modo de ejemplo en los documentos J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en DE-A 1 670 666 y EP-A 0 798 299. Como poliisocianatos A) modificados se pueden usar también productos de reacción que contienen grupos uretano e isocianato, los denominados prepolímeros de isocianato y poliisocianatos modificados con carbodiimida. Los poliisocianatos A) presentan preferiblemente un contenido en isocianato de 10 a 30 % en peso. Poliisocianatos A) modificados preferidos, pero no exclusivamente, son productos de baja viscosidad basados en HDI con una proporción en monómeros < 0,5 % en peso. Son especialmente preferidos poliisocianatos basados en HDI, que contienen grupos uretdiona, y/o prepolímeros basados en HDI. Son muy especialmente preferidos poliisocianatos basados en HDI, que contienen grupos uretdiona, , y/o prepolímeros basados en HDI en los que el componente A contiene en total menos de 5 por ciento en peso de poliisocianatos cicloalifáticos, ya que los poliisocianatos cicloalifáticos son claramente más caros que poliisocianatos basados en HDI.

El componente B) presenta una funcionalidad hidroxilo media de 2 a 8 y se compone preferiblemente de al menos un polihidroxipoliéter con un peso molecular medio de 1.000 a 15.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 13.000 g/mol y/o al menos un polihidroxipoliéster con un peso molecular medio de 2.000 a 10.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 8.000 g/mol y/o al menos un oligocarbonatopolíol con un peso molecular medio de 1.000 a 5.000 g/mol.

Polihidroxipoliéteres adecuados son los productos de alcoxilación conocidos de la química del poliuretano de moléculas iniciadores preferiblemente di- o trifuncionales o mezclas de tales moléculas iniciadoras. Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, glicerina y sorbitol. Para la alcoxilación son óxidos de alquileo usados de forma particular óxido de propileno y óxido de etileno, pudiendo estos óxidos de alquileo usarse en secuencia discrecional y/o como mezcla. Además se pueden usar como componente B) también oligocarbonatopolíoles alifáticos con un peso molecular medio de 1.000 a 5.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 2.000 g/mol. Oligocarbonatopolíoles alifáticos adecuados son los productos de transesterificación conocidos de carbonatos de dialquilo monoméricos como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo etc. con políoles o mezclas de políoles con una funcionalidad OH  $\geq$  2,0 como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano y/o mezclas de los políoles citados con lactonas, como se describe a modo de ejemplo en los documentos EP-A 1 404 740 y EP-A 1 518 879 A2.

Poliesterpolíoles adecuados son productos de esterificación que presentan grupos hidroxilo conocidos preferiblemente de alcoholes dihidroxílicos como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, con cantidades en exceso preferiblemente de ácidos carboxílicos difuncionales, como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o mezclas de tales ácidos.

El componente C) se trata preferiblemente de agentes de prolongación de cadena difuncionales con un peso molecular de 62 a 500 g/mol, preferiblemente de 62 a 400 g/mol. A los agentes de prolongación de cadena preferidos C) pertenecen alcoholes dihidroxílicos como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de tales dioles. Como componente C) o bien como parte del componente C) son igualmente adecuados dioles que presentan grupos éter con pesos moleculares inferiores a 400 g/mol como se pueden obtener mediante propoxilación y/o etoxilación de moléculas iniciadores divalentes del tipo ya citado a modo de ejemplo anteriormente. Como agentes de prolongación de cadena C) son igualmente adecuadas diaminas con grupos amino con arilalquilo como, por ejemplo, 1,3-xiliendiamina. Además se pueden usar también policarbonatodíoles en tanto su peso molecular se encuentre por debajo de 500 g/mol. Se pueden usar igualmente mezclas discrecionales de los agentes de prolongación de cadena citados a modo de ejemplo. Los agentes de prolongación de cadena C) se usan en cantidades de 2 a 15, preferiblemente de 4 a 12 % en peso, referido al peso de la suma de los componentes B), C), D) y E).

Los agentes expansivos D) esenciales de acuerdo con la invención se trata de compuestos de las clases ya citadas anteriormente. Ejemplos de hidrocarburos cíclicos son ciclopropano y ciclopentano. Hidrocarburos no cíclicos son, entre otros, butano, n-pentano e isopentano. Con hidrocarburos que contienen halógeno se entienden fluoroclorohidrocarburos o fluorohidrocarburos que contienen hidrógeno o compuestos de perfluoro, por ejemplo, perfluoroalcanos. Como fluoroclorohidrocarburos se pueden usar, por ejemplo, clorodifluorometano (R22), 1,1-

dicloro-1-fluoretano (R141b), 1-cloro-1,1-difluoretano (R142b) o 1,3-dicloro-1,1,2,3,3,hexafluoropropano (R216a). Ejemplos de fluorohidrocarburos son pentafluoroetano (R125), 1,1,1-trifluoretano (R143a), 1,1,1,2-tetrafluoretano (R134a), 1,1,2-trifluoroetano (R143), 1,1-difluoroetano (R152a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R245fa), octafluoropropano (R218) o 1,1,1,3,3-pentafluorbutano (R365 mfc). Como olefinas parcialmente halogenadas se entienden, por ejemplo, trans-1,3,3,3 tetrafluorprop-1-eno (HFO-1234ze), 2,3,3,3-tetrafluorprop-1-eno (HFO-1234yf), FEA 1100 (1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno) y FEA 1200. Enfocándose en la seguridad se usan preferiblemente los agentes expansivos que no son combustibles.

En la preparación de poliuretano (PUR) se usa el agente expansivo físico D) en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 1 a 8 % en peso, con especial preferencia de 2 a 7 % en peso referido al peso de la suma de los componentes B), C, D) y E).

Como coadyuvantes y aditivos E) que se van a usar dado el caso se usan compuestos del tipo conocido. Estos son los compuestos habituales y conocidos en la preparación de espumas de poliuretano como, por ejemplo, catalizadores, estabilizadores, pigmentos o también agua, que se usa dado el caso en una cantidad de hasta el 0,3 % en peso, referido al peso del componente B). Se lleva a cabo preferiblemente la preparación de PUR pero sin agua añadida.

Como catalizadores se pueden usar catalizadores conocidos habituales para poliuretano que se citan, por ejemplo, en los documentos WO 2008/034884 o EP 0929586. Para ello se tienen en cuenta tanto sales como quelatos de estaño, cinc, bismuto, hierro, plata como también compuestos de amina terciaria. Se usan preferiblemente compuestos de estaño orgánicos como, por ejemplo, didodecilmercáptido de dimetilestaño (IV), bis(2-etilhexiltioglicolato) de dimetil-estaño (IV), dimetilenisooctilestermercáptido de dimemilestaño (IV), didecilmercáptido de dimetil-estaño (IV), butenildicarboxilato de dimetilestaño (IV), dilaurato de dimetilestaño (IV) y di-(neodecildicarboxilato) de dimetilestaño (IV). Preferiblemente no se deberían usar catalizadores fungibles.

Con estabilizadores se entienden tanto absorbentes de radiación UV, antioxidantes, captadores de radicales así como también estabilizantes de espuma. Absorbentes de radiación UV pueden ser tanto compuestos inorgánicos como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc o dióxido de cerio, así como también compuestos orgánicos como 2-hidroxi-benzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-tri-azines, 2-cianacrilatos y oxalanidas. A los captadores de radicales pertenecen sistemas HALS conocidos (Hindered Amine Light Stabilizer), como antioxidantes se pueden usar fenoles estéricamente impedidos y/o aminas aromáticas secundarias. Estabilizantes de espuma se componen en su mayor parte de polietersiloxanos o copolímeros en bloques de polioxialquilenos.

Con pigmentos y cargas se entienden, por ejemplo, carbonato de calcio, grafito, negro de carbón, dióxido de titanio, dióxido de titanio, óxido de hierro, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de carbono y/o también colorantes o bien cargas orgánicas.

Otros ejemplos para el componente E) "coadyuvantes y aditivos" se citan en "Kunststoffhandbuch 7 -Polyurethanes", Becker/Braun, editorial Carl Hanser, Munich / Viena 1993, 104 y siguientes.

Los componentes de partida se usan habitualmente en aquellas cantidades con las que se obtiene un índice de isocianato de 80 a 120, preferiblemente de 95 a 105. Con índice de isocianato se entiende los cocientes del índice de grupos NCO divididos por el índice de grupos reactivos frente a NCO multiplicados por 100.

Para la preparación de piezas de moldeo de PUR se purifican por lo general los componentes B) a E) para dar un "componente polioli", que luego se mezcla con el componente poliisocianato A) y reacciona en moldes cerrados. A este respecto sirven dispositivos de medida y de dosificación habituales.

La temperatura de los componentes de reacción (componente poliisocianato A) o bien "componente polioli" constituido por los componentes B), C), D) y E) se encuentra por lo general dentro del intervalo de temperatura de 20 a 60° C. La temperatura de la herramienta molde se encuentra por lo general en 20 a 100° C, preferiblemente en 50 a 90° C.

La cantidad del material que puede espumar incorporado en el molde se determina de modo que las densidades aparentes de la pieza de moldeo resultan de 200 a 700 kg/m<sup>3</sup>.

Las piezas de moldeo se usan por ejemplo como volantes o revestimientos laterales de puertas así como recubrimientos de paneles de instrumentos o en general como acolchados protectores en espacios interiores de automóviles.

- 5 Las espumas alifáticas son adecuadas como revestimiento para cuadros de mando, consolas, revestimientos de puertas o guanteras en el sector de vehículos.

La invención se debe aclarar más detalladamente en función de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los datos en porcentaje en las tablas 1 a 3 se refieren al peso.

Poliisocianato A1):

- 10 Se preparó HDI que contiene grupos isocianurato y uretdiona mediante oligomerización catalizada con tributilfosfina de HDI en relación al ejemplo 1a) del documento EP-A 0 377 177, pero no se usó conjuntamente 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. La reacción se interrumpió con un contenido en NCO de la solución bruta de 42 % y se separó el HDI no reaccionado mediante destilación en película delgada a una temperatura de 130 °C y a una presión de 0,2 mbar.

Contenido en NCO: 22,7 %

- 15 Funcionalidad de NCO: 2,2

HDI monomérico: 0,3 %

Viscosidad (23° C): 90 mPas

Poliisocianato A2):

- 20 Se hicieron reaccionar 7 mol de 1,6-diisocianatohexano (HDI) y 1 mol de un polipropileno oxidodiol con un peso molecular medio ponderado de 400 (índice de OH = 280) a 80° C hasta la consecución de un contenido de NCO constante. A continuación se separó el exceso en HDI monomérico mediante destilación en película delgada a una temperatura de 130 °C y una presión de aproximadamente 0,5 mbar.

Contenido en NCO: 12,6 %

HDI monomérico: 0,2 %

- 25 Viscosidad (23° C): 4250 mPas

Poliisocianato I:

Mezcla de 1 parte en peso de HDI y 1 parte en peso de poliisocianato A1).

Poliisocianato II:

Mezcla de 1 parte en peso de poliisocianato A2) y 1 parte en peso de poliisocianato A1).

- 30 Poliisocianato III:

Poliisocianato A1).

Poliol:

Polieterpoliol con un índice de OH de 28; preparado mediante alcoxilación de sorbitol con óxido de propileno / óxido de etileno (OP/OE) en la relación de peso de 82:18 y sobre todo grupos terminales OH primarios.

## ES 2 527 249 T3

**Agentes expansivos:** los agentes expansivos se añaden según cada poliisocianato de modo que el contenido en agente expansivo sea respectivamente aproximadamente 3,6 % en peso referido a la sustancia de uso en su conjunto.

**Agente expansivo I:** HFC 245 fa [1, 1, 1,3,3-pentafluoropropano de la compañía Honeywell]

5 **Agente expansivo II:** isohexano

**Agente expansivo III:** pentano

En las siguientes tablas 1 a 3 se describen los componentes y cantidades usadas para la preparación de poliuretanos.

**Tabla 1: composiciones**

<b>Ejemplo</b>	<b>1</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>Componente</b>
Poliol	81,0	81,0	81,0	B
Isoforondiamina (prolongador de cadena)	1,0	1,0	1,0	C
Coscat 83 (catalizador); de la compañía Fa. Erbslöh KG	0,5	0,5	0,5	E
1,4-Butanodiol	9,5	9,5	9,5	C
Dietanolamina	2,0	2,0	2,0	C
Agente expansivo I	5,0	6,3	5,8	D
Isocianato I	37,5	-	-	A
Isocianato II	-	76,1	-	A
Isocianato III	-	-	59,6	A
* de acuerdo con la invención				

10

**Tabla 2: composiciones**

<b>Ejemplo</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>Componente</b>
Poliol	81,0	81,0	81,0	B
Isoforondiamina (prolongador de cadena)	1,0	1,0	1,0	C
Coscat 83 (catalizador); de la compañía Fa. Erbslöh KG	0,5	0,5	0,5	E
1,4-Butanodiol	9,5	9,5	9,5	C
Dietanolamina	2,0	2,0	2,0	C
Agente expansivo II	5,0	6,3	5,8	D
Isocianato I	37,5	-	-	A
Isocianato II	-	76,1	-	A
Isocianato III	-	-	59,6	A

**Tabla 3: composiciones**

Ejemplo	7	8*	9*	Componente
Poliol	81,0	81,0	81,0	B
Isoforondiamina (prolongador de cadena)	1,0	1,0	1,0	C
Coscat 83 (catalizador); de la compañía Fa. Erbslöh KG	0,5	0,5	0,5	E
1,4-Butanodiol	9,5	9,5	9,5	C
Dietanolamina	2,0	2,0	2,0	C
Agente expansivo III	5,0	6,3	5,8	D
Isocianato I	37,5	-	-	A
Isocianato II	-	76,1	-	A
Isocianato III	-	-	59,6	A
* de acuerdo con la invención				

**Tabla 4: propiedades**

Ejemplo	1	2*	3*
Densidad de espuma libre [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	176	304	311
Caracterización del riesgo isocianato / agente expansivo	T, N/-	Xi, N/-	Xi/-
Densidad aparente total [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	511	520	564
Densidad aparente de la piel [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	765	600	675
Densidad aparente del núcleo [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	430	500	532
Densidad aparente Delta piel – núcleo [Kg/m <sup>3</sup> ]	335	100	143
Penetración 1400g, punta de penetración de 3 mm de diámetro [mm]	1,9	5,1	4,0
* de acuerdo con la invención			

**Tabla 5: propiedades**

Ejemplo	4	5	6
Densidad de espuma libre [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	246	470	480
Caracterización del riesgo isocianato / agente expansivo	T, N/F	Xi, N/F	Xi/F
Densidad aparente total [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	566	-	-
Densidad aparente de la piel [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	787	-	-
Densidad aparente del núcleo [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	474	-	-
Densidad aparente Delta piel – núcleo [Kg/m <sup>3</sup> ]	313	-	-
Penetración 1400g, punta de penetración de 3 mm de diámetro [mm]	1,0	-	-



**Tabla 6: propiedades**

Ejemplo	7	8*	9*
Densidad de espuma libre [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	130	180	196
Caracterización del riesgo isocianato / agente expansivo	T, N/F	Xi, N/F	Xi/F
Densidad aparente total [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	546	577	533
Densidad aparente de la piel [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	680	674	687
Densidad aparente del núcleo [kg/m <sup>3</sup> ] medida según DIN EN ISO 845	467	525	504
Densidad aparente Delta piel – núcleo [Kg/m <sup>3</sup> ]	213	149	183
Penetración 1400g, punta de penetración de 3 mm de diámetro [mm]	1,6	4,3	3,5
* de acuerdo con la invención			

La temperatura de moldeo fue de 70 °C, el tamaño del molde fue de 100 x 100 x 20 mm. La temperatura de los componentes usados se encontraba a la temperatura del entorno (25 °C) para el isocianato y para la formulación de polioli. La cantidad que se rellenó en el molde se midió de modo que diera lugar a la densidad aparente indicada.

- 5 Los ensayos 1, 4 y 7 son ensayos comparativos, que contienen una gran cantidad de diisocianatos monoméricos. Se reconoce inequívocamente que estos se pueden espumar bien con cualquier agente expansivo, ya que las densidades de espuma libre se encuentran por debajo de los 450 kg/m<sup>3</sup> requeridos y presentan una buena configuración de piel (densidad aparente de la piel distinta de la densidad aparente del núcleo) claramente por encima de 90 kg/m<sup>3</sup>. Estos ensayos comparativos en conjunto presentan sin embargo la desventaja de que se
- 10 preparar con grandes cantidades de diisocianatos alifáticos monoméricos de bajo peso molecular, que están catalogados como sustancias de trabajo dañinas para la salud, sensibilizantes o incluso venenosas y en parte presentan una presión de vapor alta. El procesamiento de estos diisocianatos monoméricos requiere por motivos de higiene en el trabajo un gran gasto en medidas técnicas de seguridad. Adicionalmente se da la posibilidad de que en particular con el uso de un exceso de poliisocianato permanezca diisocianato monomérico no reaccionado
- 15 durante periodos prolongados en la espuma producida y se pueda evaporar de esta lentamente.

Por el contrario a esto las combinaciones de acuerdo con la invención 2, 3, 8 y 9 y los ensayos comparativos 5 y 6, en los que se usan poliisocianatos de bajo contenido en monómeros, se procesan de forma claramente más sencilla. Los poliisocianatos presentan una presión de vapor baja, el aire del entorno en el procesamiento no está cargado con diisocianato monomérico. De la parte acabada puede evaporarse a penas diisocianato monomérico. Se

20 reconoce sin embargo que las combinaciones 5 y 6 poseen una densidad de espuma libre muy alta, lo que significa que espuman poco. Por tanto isohexano es poco adecuado como agente expansivo para espumas de poliuretano a base de poliisocianatos alifáticos de bajo contenido en monómeros.

Por otra parte se muestra que es deseable la configuración de la piel con uso de poliisocianatos de bajo contenido en monómeros a diferencia de los ensayos comparativos, pero sin embargo los sistemas de acuerdo con la invención 2, 3, 8 y 9 presentan una densificación suficiente de la superficie. Adicionalmente los ejemplos de acuerdo con la invención son claramente más blandos (véase valores de penetración).

25

En los ejemplos 2 y 3 se usó además un agente expansivo físico no combustible, que a parte del aspecto de seguridad en la parte del polioli comporta otras ventajas.

Los sistemas de poliuretano usados de acuerdo con la invención fácilmente manipulables en cuanto a higiene en el trabajo dan espumas blandas que presentan además una configuración de piel suficiente. Sin embargo se tiene que considerar que la configuración de estas espumas blandas con piel exterior correspondiente solo se consigue con los agentes expansivos usados de acuerdo con la invención. Con isohexano como agente expansivo no se consigue esto a pesar del uso de poliisocianatos usados de acuerdo con la invención (ensayos 5 y 6).

30

35

**REIVINDICACIONES**

1. Piezas de moldeo integrales de poliuretano aligeradas, espumadas con una densidad de espuma libre como máximo de  $450 \text{ kg/m}^3$  y una diferencia de densidad entre el núcleo y la piel exterior de la pieza de moldeo de al menos  $90 \text{ kg/m}^3$ , que pueden obtenerse a partir de
- 5 A) compuestos de poliisocianato (ciclo)alifáticos modificados orgánicos con al menos dos grupos isocianato, que no están unidos directamente a un grupo aromático, que pueden obtenerse a partir de poliisocianatos (ciclo)alifáticos monoméricos
- B) polioles con un peso molecular medio de 1.000 a 15.000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6,
- 10 C) polioles o poliaminas con un peso molecular de 62 a 500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, como prolongadores de cadena / reticulantes,
- D) agentes expansivos
- E) dado el caso otros coadyuvantes y aditivos,
- 15 caracterizadas porque el componente A) presenta un contenido en monómeros de poliisocianatos (ciclo)alifáticos menor del 0,5 % en peso y como agentes expansivos D) se usan agentes expansivos físicos del grupo constituido por hidrocarburos (ciclo)alifáticos con hasta 5 átomos de carbono, hidrocarburos parcialmente halogenados con hasta 5 átomos de carbono u olefinas parcialmente halogenadas con hasta 5 átomos de carbono, que se usan en una cantidad tal que se produce una espuma libre con una densidad de espuma libre como máximo de  $450 \text{ kg/m}^3$  y de modo que se ajusta una diferencia de densidad entre la piel exterior y el núcleo de la pieza de moldeo de al
- 20 menos  $90 \text{ kg/m}^3$ .