

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 361**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2012 E 12155553 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2628756**

54 Título: **Espumas semirrígidas basadas en poliuretano, su uso y su aplicación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.03.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DR. ALBACH, ROLF;  
HASELBACH, MONIKA y  
FIETZ, HARALD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 530 361 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Espumas semirrígidas basadas en poliuretano, su uso y su aplicación

La invención se refiere a espumas de poliuretano semirrígidas con una densidad de 90 a 180 kg/m<sup>3</sup> y una dureza de aplastamiento de 20 a 95 kPa, a un procedimiento para su producción y a su uso.

5 Se conocen espumas semirrígidas de poliuretano y se describen con frecuencia (Kunststoffhandbuch, tomo 7, "Polyurethane", editorial Carl Hanser Munich, Viena, 3ª edición, 1993, Capítulo 5.4. y DE-A 10 2005 011 572). Su producción se realiza mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. El uso de estas espumas tiene lugar de forma particular en el espacio interior de  
10 vehículos, por ejemplo, para la fabricación de paneles de instrumentos, partes laterales de puertas, consolas intermedias, apoyabrazos y parapetos de puertas. Frecuentemente el uso de estas espumas tiene lugar en forma de los denominados elementos compuestos. A este respecto se espuman láminas, en la mayor parte de los casos de poliuretano o de PVC y soportes, en la mayor parte de los casos de policarbonato/ABS o polipropileno reforzado con fibras de vidrio con espumas semirrígidas de poliuretano.

15 Mediante elección adecuada de los componentes de la estructura y su relación de cantidades se pueden producir espumas de poliuretano con muy buenas propiedades mecánicas. Por motivos ecológicos se evita en la medida de lo posible agentes expansivos que contengan (H)FCKW, usándose como alternativas frecuentemente agua como agente expansivo. Esto tiene en particular ventajas pero también diversas desventajas. De este modo espumas expandidas con agua presentan en su mayor parte propiedades mecánicas peores. Para la eliminación de estas deficiencias y para la consecución de las mismas o mejores propiedades mecánicas se optimizó los denominados  
20 componentes poliol de las espumas.

El uso de poli(óxidos de alquileno) basados en o-TDA en espumas rígidas de poliuretano es bien conocido y se encuentra descrito. En tales espumas rígidas se unen los monómeros de forma típica sobre todo mediante grupos uretano, sobre todo con funciones hidroxilo secundarias, y se reticulan mediante la funcionalidad de polieterpolioles y poliisocianatos.

25 La producción de espumas de poliuretano semirrígidas se lleva a cabo por contra, como se conoce en general, mediante reacción preferiblemente de poliesterpolioles y/o polieterpolioles de alto peso molecular y dado el caso alargadores de cadena –y/o agentes reticulantes con poliisocianatos orgánicos y/o orgánicos modificados. En tales espumas semirrígidas se unen los monómeros de forma típica sobre todo mediante grupos urea y en menor extensión mediante grupos uretano y sobre todo con funciones hidroxilo primarias. El grado de reticulación es bajo, y la funcionalidad media de componentes reactivos frente a isocianato se encuentra normalmente por debajo de tres, mientras que para las espumas rígidas se usan isocianatos con funcionalidades medias  $\geq 2,8$ .

35 Se comercializan poli(óxidos de alquileno) del 22-27 % en peso de diaminotolueno y del 73-78 % en peso de óxidos de alquileno como componentes en espumas rígidas de poliuretano (documento US-A 5547998 ), piezas de moldeo de SRIM flexibles (documentos GB-A 2308373 y CA 2157829) y elastómeros para pulverización. Espumas rígidas típicas presentan un contenido de 2-3 kg/m<sup>3</sup> de diaminotolueno incluido. Son más raros polioles con proporciones menores de diaminotolueno en la molécula. El documento EP-A 1138709 describe polioles con el 5-14 % en peso de diaminotolueno en la molécula de poli(óxido de alquileno). El documento WO 2006/037540 describe espumas rígidas basadas en mezclas de polioles basados en diaminotolueno con distintos alargadores de cadena.

40 El documento EP-A 671425 describe la producción de espumas blandas que contienen agentes ignífugos de alta elasticidad (dureza de aplastamiento < 9 kPa al 40 % de compresión) con densidades aparentes de 30- 60 kg/m<sup>3</sup>. A este respecto se usan polieterpolioles basados en solo el 2-3 % en peso al 12 % en peso de diaminotolueno y el 97-98 % en peso al 88 % en peso de óxido de etileno y/o óxido de propileno. Las espumas blandas descritas presentan contenidos de solo 33 g de diaminotolueno incluido fijado químicamente por metro cúbico de espuma. En el documento GB-A 1398185 se reivindican polioles con el 1-4 % en peso de diaminotolueno y el 96-99 % en peso de  
45 óxidos de alquileno. Los pesos equivalentes indicados de 750-3500 g/mol corresponden por cálculo a un intervalo de índice de OH de 16-75 mg de KOH/g. También se usan estos para la producción de espumas blandas con densidades de < 30 kg/m<sup>3</sup> y dureza de aplastamiento de 3,1-10,4 kg/m<sup>2</sup>.

50 El documento US-A 4569952 describe el uso de poliéteres basados en diaminoetolueno para la preparación de espumas blandas muy ligeras con una densidad de 35-60 kg/m<sup>3</sup> (2,14-3,79 lb/ft<sup>3</sup>) – sin embargo solo en cantidades de uso del 8 - 25 % en peso.

El objetivo de la invención fue preparar espumas de poliuretano semirrígidas con propiedades mejoradas, de forma particular mejor elasticidad de rebote y menor dureza de aplastamiento así como menor densidad, que comprendan las propiedades ventajosas también con el uso de agua como agente expansivo.

55 Este objetivo se pudo conseguir de forma sorprendente con las espumas de poliuretano semirrígidas de acuerdo con la invención, usando componentes poliol especiales basados en 2,3- y 3,4-diaminotolueno, que se producen como subproductos en la preparación de tolulendiisocianato. Se consigue de este modo poliuretanos con altas densidades y altos contenidos en diaminotolueno. Se pudieron usar sin pérdida de las buenas propiedades mecánicas óxidos de

alquileo sencillos como óxido de etileno u óxido de propileno. A este respecto se constató de forma sorprendente que no es necesaria una reacción completa de todos los grupos NH del diaminotolueno con los óxidos de alquileo, de modo que se pueden usar polioles que presentan tanto grupos terminales OH como también grupo terminales NH. No se constataron pérdidas en las propiedades típicas de aplicación.

- 5 Son objeto de la invención espumas de poliuretano semirrígidas con una densidad de 90 a 180 kg/m<sup>3</sup> (norma DIN 53420), preferiblemente de 120 a 160 kg/m<sup>3</sup> (norma DIN 53420), y una dureza de aplastamiento de 20 a 95 kPa (norma ISO 3386-1-98 al 40 % de compresión), preferiblemente de 3 a 85 kPa (norma ISO 3386-1-98 al 40 % de compresión), obtenidas a partir de
- 10 a) poliisocianatos orgánicos y/o poliisocianatos orgánicos modificados basados en difenilmetanodiisocianato y/o polifenilpolimetilenoisocianato y
- b) componentes que contienen grupos reactivos frente a isocianato en presencia de
- c) catalizadores
- d) del 1 al 5 % en peso, preferiblemente del 1,5 al 3,5 % en peso, con especial preferencia del 2 al 3 % en peso, referido a la suma de componentes b) a e), agua y
- 15 e) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos,
- caracterizadas porque los componentes b) contienen
- b1) del 84 al 99,5 % en peso, preferiblemente del 90 al 98 % en peso, referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con un peso equivalente ponderado al peso de  $\geq 1000$  a 3000 g/mol, preferiblemente de  $\geq 1200$  a 2000 g/mol y una funcionalidad media de 2 a 8,
- 20 b2) del 0,5 al 6 % en peso, preferiblemente del 1 al 5 % en peso, referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con diaminotolueno como iniciador con un peso equivalente ponderado al peso de 90-190 g/mol, preferiblemente de 100 a 160 g/mol, con especial preferencia de 110 a 150 g/mol y
- b3) del 0 al 10 % en peso, referido al componente b), de agente de alargamiento de cadena y/o reticulante,
- 25 en donde la relación de grupos NCO a los grupos reactivos frente a isocianato es de 0,9:1 a 1:0,9 y la relación del número de grupos urea que se generan al número de grupos uretano que se generan es de 1:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1,3:1 a 2,2:1 y la toluidiamina usada es 2,3-diaminotolueno y/o 3,4-diaminotolueno (la denominada orto-TDA<sup>o</sup>), que contiene dado el caso hasta el 20 % en peso, de forma particular hasta el 10 % en peso de 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno.
- 30 Un objetivo adicional de la invención es un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano semirrígidas de acuerdo con la invención mediante reacción de
- a) poliisocianatos orgánicos y/o poliisocianatos orgánicos modificados basados en difenilmetanodiisocianato y/o polifenilpolimetilenoisocianato y
- b) componentes que contienen grupos reactivos frente a isocianato en presencia de
- 35 c) catalizadores
- d) del 1 al 5 % en peso, preferiblemente del 1,5 al 3,5 % en peso, con especial preferencia del 2 al 3 % en peso, referido a la suma de componentes b) a e), agua y
- e) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos,
- caracterizadas porque los componentes b) contienen
- 40 b1) del 84 al 99,5 % en peso referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con un peso equivalente ponderado al peso de  $\geq 1000$  a 3000 g/mol, preferiblemente de  $\geq 1200$  a 2000 g/mol y una funcionalidad media de 2 a 8,
- b2) del 0,5 al 6 % en peso referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con diaminotolueno como iniciador con un peso equivalente ponderado al peso de 90-190 g/mol, preferiblemente de 100 a 160 g/mol, con especial preferencia de 110 a 150 g/mol y
- 45 b3) del 0 al 10 % en peso, referido al componente b), de agente de alargamiento de cadena y/o reticulante,
- en donde la relación de grupos NCO a los grupos reactivos frente a isocianato es de 0,9:1 a 1:0,9 y la relación del número de grupos urea que se generan al número de grupos uretano que se generan es de 1:1 a 2,5:1,

preferiblemente de 1,3:1 a 2,2:1 y la tolulendiamina usada es 2,3-diaminotolueno y/o 3,4-diaminotolueno, que contiene dado el caso hasta el 20 % en peso, de forma particular hasta el 10 % en peso de 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno.

5 Mediante el uso de acuerdo con la invención del componente b2) se pueden mejorar de forma particular las propiedades mecánicas de espumas de poliuretano semirrígidas expandidas con agua. Se pueden obtener espumas con un mejor alargamiento de desgarro, una menor deformación permanente y menor dureza de aplastamiento. De este modo se consigue superar o reducir las desventajas resultantes del uso de agua como agente expansivo y al mismo tiempo se aprovecha el subproducto industrial orto-TDA.

10 Como componente a) se usan poliisocianatos orgánicos o poliisocianatos modificados basados en difenilmetanodiisocianato (MDI) y/o polifenilpolimetilendiisocianato (pMDI). El MDI se puede usar isoméricamente puro o como mezcla de isómeros. Se pueden usar igualmente mezclas de MDI y de pMDI, el denominado MDI bruto; de forma conveniente con un contenido en isómeros de MDI de al menos el 50 % en peso, preferiblemente de 60 al 100 % en peso. Son adecuados también los denominados poliisocianatos modificados basados en MDI, es decir  
15 productos que se obtienen mediante reacción química de poliisocianatos. A modo de ejemplo son de citar poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, isocianurato y preferiblemente carbodiimida, uretonimina y/o uretano. En particular se tienen en cuenta, por ejemplo, poliisocianatos modificados con grupos uretano de 4,4'-MDI, mezclas de isómeros de 4,4'- y 2,4'-MDI o MDI bruto, de forma particular con un contenido en NCO del 28 al 14 % en peso.

20 Como componente b1) son de uso de forma particular polieterpoliioles con una funcionalidad media en promedio de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 y de forma particular de 2 a 4 y con un peso equivalente ponderado al peso en promedio de 1000 a 3000, preferiblemente de 1200 a 2000. Son adecuadas también mezclas de estos polieterpoliioles con poliesterpoliioles.

25 Para la preparación de espumas de poliuretano semirrígidas se usan conjuntamente preferiblemente además agentes de alargamiento de cadena y/o agentes reticulantes b3). Como tales agentes se pueden considerar compuestos polifuncionales, de forma particular di- y trifuncionales con pesos moleculares de 18 a 400, preferiblemente de 62 a 300. Se usan por ejemplo di- y/o trialcanolaminas como, por ejemplo, dietanolamina y trietanolamina, dioles y/o trioles alifáticos con 2 a 6 átomos de carbono en el resto alquileo como, por ejemplo, etano, 1,4-butano, 1,5-pentano, 1,6-hexanodiol, glicerina y/o trimetilolpropano, agua y productos de etoxilación y/o propoxilación de bajo peso molecular, preparados a partir de dialcanolaminas, trialcanolaminas, dioles y/o trioles  
30 citados previamente así como diaminas alifáticas y/o aromáticas como, por ejemplo, 1,2-etano, 1,4-butano, 1,6-hexanodiamina, 2,4- y/o 2,6-tolulendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetanos sustituidos con 3,3'-di- y/o 3,3',5,5'-tetraalquilo como moléculas iniciadoras y óxido o mezclas de alquileo. Como agentes de alargamiento de cadena b3) se usan preferiblemente dialcanolaminas, dioles y/o trioles y de forma particular etanodiol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, dietanolamina, trimetilolpropano y glicerina o mezclas de al menos dos de  
35 los compuestos citados previamente. El alargamiento de cadena y/o agentes reticulantes se tienen en cuenta de forma conveniente en cantidades del 0 al 10 % en peso, referido al componente b).

40 Como agentes expansivos d) sirve preferiblemente agua que reacciona con grupos isocianato con formación de dióxido de carbono como gas portador. Las cantidades de agua que se usan de forma conveniente, son del 1 al 5 % en peso, preferiblemente del 1,5 al 3,5 % en peso y de forma particular del 2,0 al 3,0 % en peso, referido a la suma de los componentes b) a e). En mezcla con agua se pueden usar también agentes expansivos de acción química (por ejemplo, ácidos carboxílicos) y agentes expansivos de acción física. A estos pertenecen también aire, nitrógeno, dióxido de carbono y argón. La cantidad requerida en agente expansivo se puede determinar en función de la densidad de espuma deseada de forma sencilla.

45 Como catalizadores c) se incorporan a la mezcla de reacción catalizadores de poliuretano habituales. De forma conveniente se usan catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo aminas terciarias, como dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametildiamino-dietileter, bis(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propandiamina, 1,1'((3-(dimetilamino)propil)imino)bis-2-propanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, 1,3-  
50 bis(dimetilamino)propan-2-ol, 3-dimetilaminopropilurea, 2-[[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]metilamino]etanol, 2-(hidroxietoxi-etil)2-azabicyclo(2.2.1)heptano, hidroxipropilimidazol, 6-dimetilaminohexan-1-ol, hidroxietilimidazol, aminopropilimidazol, aminoetilimidazol, N,N',N"-Tris-(dialquilaminoalquil)-hexahidrotiazina, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, di-(4-dimetilaminociclohexil)-metano y de forma particular trietilendiamina. Son adecuadas sin embargo también sales metálicas, como cloruro de hierro (II), cloruro de cinc, octoato de plomo, sales de bismuto, titanio y estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutylestaño así como de forma particular mezclas de aminas terciarias y sales de estaño orgánicas. Va bien de forma particular una combinación de catalizador que como componentes esenciales contiene: trietilendiamina, bis-(dimetilaminoetil)éter, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, dilaurato de dibutylestaño y preferiblemente en las siguientes relaciones de cantidades  
55 en peso: de 0,2 a 1,5 hasta 0,1 a 0,2 hasta 0,1 a 0,25 hasta 0,1 a 0,3 hasta 0,05 a 0,15. Se usan de forma conveniente del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente del 0,3 al 3 % en peso de catalizador basado en terc-aminas y/o de 0,01 al 0,5 % en peso, preferiblemente del 0,03 al 0,25 % en peso, de sales metálicas o del 0,1 al 5 % en

peso, preferiblemente del 0,3 al 3,5 % en peso de la combinación de catalizador citada previamente, referida al peso de los compuestos de alto peso molecular.

- 5 Como coadyuvantes y/o aditivos e) son de citar, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizantes, agentes de protección frente a la hidrólisis, reguladores de poros, sustancias de efecto fungistático y bacteriostático, agentes ignífugos, colorantes, pigmentos y cargas. Se tienen en cuenta, por ejemplo, sustancias tensioactivas que sirven para la ayuda en la homogenización de sustancias de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura celular de las espumas. Son de citar a modo de ejemplo polimerizados mixtos de siloxano-oxialquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, aceite de ricino o bien ésteres de ácido ricínico y aceite rojo de Turquía, que se usan en cantidades de 0,05 a 8, preferiblemente de 10 0,4 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del componente b). Se desprenden de la bibliografía científica indicaciones más pormenorizadas sobre los coadyuvantes y aditivos habituales citados anteriormente, por ejemplo de la Monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers", tomo XVI, Polyurethanes, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers, 1962 o bien de 1964 o Kunststoff Handbuch, Polyurethane, tomo VII, editorial Hanser, Munich, Viena, 1ª y 2ª ediciones 1966 y 1983.
- 15 Para la producción de las espumas de poliuretano semirrígidas se hacen reaccionar los poliisocianatos dado el caso modificados orgánicos y el componente b) en presencia de agentes expansivos y catalizadores y dado el caso coadyuvantes y/o aditivos a temperaturas de 0 a 100 °C, preferiblemente de 25 a 50 °C en relaciones de cantidades tales que la relación de grupos NCO a grupos reactivos frente a isocianato es de 0,9:1 a 1:0,9.

20 Las espumas de poliuretano semirrígidas se preparan de forma conveniente según el procedimiento en una etapa mediante mezcla de dos componentes A y B, purificándose los componentes b), c), d) y dado el caso e) en el denominado componente A y como componente B se usan los componentes de partida a), dado el caso en mezcla con c), d) y dado el caso e). Por tanto se deben mezclar aún los componentes A y B antes de la producción de las espumas de poliuretano de forma intensiva. Las mezclas de reacción se pueden espumar en máquinas de moldeo abiertas o cerradas.

25 Las espumas de poliuretano producidas poseen densidades de 90 a 180 g/l, preferiblemente de 120 a 160 g/l y son significativamente más duras y resistentes a la tracción que las espumas blandas típicas descritas anteriormente. Estas presentan un buen nivel de propiedades mecánicas y son compatibles con capas de cubierta de materiales termoplásticos, dado el caso materiales post-reticulados como poli(cloruro de vinilo) (PVC), polipropileno (PP), 30 acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC), estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), olefinas termoplásticas (TPO) y distintos elastómeros termoplásticos.

Las espumas de poliuretano semirrígidas se usan para la producción de elementos compuestos, que presentan preferiblemente un soporte y una piel de cobertura, que se compone de termoplásticos dado el caso post-reticulados y/o reforzados con fibra, elastómeros, durómeros, madera, cuero o metal.

35 Los elementos compuestos citados se pueden usar en la fabricación de vehículos, de forma particular en el revestimiento del espacio interior de vehículos.

La invención se debe aclarar más detalladamente en función de los siguientes ejemplos. Las partes citadas en los ejemplos se refieren al peso.

### Ejemplos

#### **Compuestos de partida:**

- 40
- Polioli A es un poli(óxido de alquileno) basado en glicerina y óxido de propileno con el 14 % de bloques de óxido de etileno terminales. El índice de OH es de 27 g KOH por gramo de polioli.
  - Polioli B es un poli(óxido de alquileno) obtenido mediante reacción de orto-diaminotolueno en primer lugar con óxido de etileno luego óxido de propileno. El índice de OH es de 460 g de KOH por gramo de polioli, correspondiendo el 5-15 % en grupos NH secundarios no saturados. El número CAS es 67800-94-6.
- 45
- Polioli C es un poli(óxido de alquileno) basado en glicerina y óxido de propileno con yyy % de bloques de óxido de etileno terminales. El índice de OH es de xxx g de KOH por gramo de polioli.
  - Polioli D es un poliéster basado en ácido adípico, hexanodiol y trimetilolpropano con un índice de OH de 109 mg de KOH/g.
- 50
- Polioli E es un poli(óxido de alquileno) basado en glicerina y óxido de propileno con el 18 % de bloques de óxido de etileno terminales. El índice de OH es de 28 g de KOH por gramo de polioli.
  - Polioli F es un poli(óxido de alquileno) basado en glicerina y óxido de propileno con el 18 % de bloques de óxido de etileno terminales. El índice de OH es de 35 mg de KOH por gramo de polioli.

- Poliol G es una dispersión de copolimerizado de estireno-acrilonitrilo (42 % en peso) en poliol F (58 % en peso)
  - Poliol H es un poli(óxido de alquileo) basado en trietanolamina y óxido de propileno. El índice de OH es de 495 g de KOH por gramo de poliol.
- 5
- Poliol I poliéster basado en ácido ricínico y hexanodiol con un peso equivalente de 1600 g/mol.
  - Catalizador A es PC CAT NP712 de la compañía Performace Chemicals (Hamburgo)
  - Catalizador B es Dabco® NE 1070 de la compañía AirProducts
  - Catalizador C es Desmorapid® 59IF08 de la compañía Bayer MaterialScience AG
  - Catalizador D es una pentahidroxipropiletildiamina
- 10
- Pasta negra N Isopur® es una pasta negra de la compañía ISL Chemie, Kürten.
  - Tegostab® B8734 LF2 es un estabilizante de espuma de la compañía Evonik, Essen.
  - Tegocolor® Black HI es una pasta negra de la compañía Evonik, Essen.

**Descripción del ensayo:**

15 Para la determinación de la reactividad se pesó la mezcla de poliol en un recipiente de papel recubierto. Se añadió el isocianato. La temperatura de ambos componentes (componente poliol y componente isocianato) era de 23 °C. La mezcla de formulación de poliol e isocianato se agitó 5 (serie de ensayos B, C) o 10 (serie de ensayos A) segundos con un agitador Pendraulik. El “tempo de arranque” es el tiempo en el que comenzó la mezcla líquida a extenderse en su volumen. Esto se comparó en casi todos los casos con un panel claramente visible de colores dando una tonalidad clara. El “tiempo de subida” se alcanzaba cuando ya no se reconocía movimiento relativo alguno de la

20 espuma en ascenso hasta el borde del vaso.

La producción de piezas de moldeo para ensayo mecánico se realizó en un molde de aluminio revestido con una lámina de teflón, sellable con una tapa, de dimensiones 200 × 200 × 40 mm a una temperatura del molde de 45 °C. La temperatura de ambos componentes (componente poliol y componente isocianato) fue de 23 °C. Se mezcló en un

25 vaso de cartón en primer lugar los componentes de la parte del poliol con un agitador Pendraulik, se añadió luego el isocianato y se agitó como se indica anteriormente durante 5 a 10 segundos. Luego se vertió la mezcla en un molde abierto y se cerró, seleccionándose la cantidad de modo que resultase la densidad aparente media indicada en el núcleo de la espuma. Después de aproximadamente 10 minutos se desmoldeó y se conservó el elemento compuesto durante 24 horas a temperatura ambiente. Las probetas se recortaron del núcleo del cuerpo de moldeo y se ensayaron según la norma indicada.

30 **Procedimientos de ensayo**

Ensayo de deformación por presión	DIN 53572
Resistencia a la tracción	ISO1798
Alargamiento de rotura	DIN 53571
Densidad aparente	DIN 53420
Dureza de aplastamiento al 40 % de compresión	ISO3386-1-98

35 Las formulaciones de las espumas que se van a comparar, de forma particular la catálisis, se ajustaron de modo que por una parte con el mismo índice se pudo usar una relación de mezcla comparable de la formulación de poliol e isocianato y al mismo tiempo se mantuvo una cinética de reacción comparable, caracterizado por tiempo de arranque y tiempo de subida.

ES 2 530 361 T3

<b>Serie de ensayo A</b>			
Componentes	Índice de OH (mg de KOH/g)	Invención	Comparativo
Poliol D	110	4,85 %	
Poliol E	28	79,11 %	
Poliol G	20	7,50 %	
Pasta negra N Isopur®	30	0,87 %	
Mezcla de isómeros de diaminodietiltolueno	630	0,68 %	
Agua	6228	2,62 %	
Catalizador C	270	1,75 %	
Poliol H	500	-	2,62 %
Poliol B	460	1,75 %	-
Catalizador D	630	0,87 %	-
Índice de OH formulación de polioliol (calculado) en mg de KOH/g		51	52

El isocianato usado es MDI polimérico con una viscosidad de 0,2 Pa·s a 25 °C (Desmodur® 44V20LF de la compañía Bayer MaterialScience AG).

		Invención	Comparativo
Índice		90	
Urea/uretano (calculado)		1,8	1,8
Tiempo de arranque (espumación manual)	[s]	22	23
Tiempo de subida (espumación manual)	[s]	148	150
Densidad aparente del núcleo de la probeta	[kg/m <sup>3</sup> ]	145	142
Diaminotolueno unido químicamente en la espuma (calculado)	[g/m <sup>3</sup> ]	430	0
Dureza de aplastamiento al 40 % de compresión	[kPa]	85	95
Deformación permanente	[%]	14	20
Resistencia a la tracción	[kPa]	422	380
Alargamiento de rotura	[%]	50	40

ES 2 530 361 T3

Serie de ensayos B	Peso equivalente [g/mol de grupo reactivo frente a NCO]	Invención	Comparativo	Proporción en la formulación de polioliol
Poliol A	2080	61	62	% en peso
Poliol B	122	2	-	% en peso
Dietanolamina	35	0,45	1,45	% en peso
Poliol C	1515	1,25		% en peso
Poliol D	510	1		% en peso
Pasta negra N Isopur®	1870	0,25		% en peso
Aceite de ricino		15		% en peso
Poliol	1600	15		% en peso
Catalizador A		1,3		% en peso
Agua		2,5		% en peso
Tegostab® B8734 LF2		0,25		% en peso
Índice de OH (calculado)		226	234	mg de KOH/g

- 5 El isocianato usado se compone hasta el 35,5 % de Desmodur® 44V20LF, hasta el 54,5 % de 4,4'-MDI y hasta el 10 % de uretdionimina.

	Invención	Comparativo	
Índice (mol de NCO*100/mol de grupos reactivos frente a NCO)	95		
Tiempo de arranque (espumación manual)	9	8	[s]
Tiempo de subida (espumación manual)	50	51	[s]
Densidad aparente en el núcleo de las espumas	133	130	[kg/m <sup>3</sup> ]
Urea/Uretano (calculado)	1,41	1,46	
Diaminotolueno unido químicamente en la espuma (calculado)	440	0	[g/m <sup>3</sup> ]
Dureza de aplastamiento al 40 % de compresión	42	36	[kPa]
Alargamiento de desgarro	74	73	[%]
Alargamiento de desgarro después de 3 ciclos a 5 horas a 120 °C y > 95 % de humedad relativa	81	61	[%]
Alargamiento de desgarro después de 7 días a 140 °C	56	43	[%]
Resistencia a la tracción	387	356	[kPa]
Resistencia a la tracción después de 3 ciclos a 5 horas a 120 °C y >95 % de humedad relativa	226	200	[kPa]

## ES 2 530 361 T3

(continuación)

Resistencia a la tracción después de 7 días a 140 °C	232	193	[kPa]
Deformación permanente	11	10	[%]
Deformación permanente después de 3 ciclos a 5 horas a 120 °C y > 95 % de humedad relativa	23	26	[%]
Deformación permanente después de 7 días a 140 °C	18	18	[%]

<b>Serie de ensayos C</b>	Índice de OH (mg KOH/g)	Invencción 1	Invencción 2	Invencción 1	Invencción 2
Poliol B	415	1,7 %	1,7 %		
Glicerina	1827			0,8 %	0,8 %
Poliol C	37	1,25 %	1,25 %	1,23 %	1,23 %
Poliol A	27	91 %	91 %	91,69 %	91,69 %
Tegocolor Black HI	98	0,25 %	0,25 %		
Pasta negra N Isopor	30			0,5 %	0,5 %
Dietanolamina	1609	0,45 %	0,45 %	0,43 %	0,43 %
Catalizador A	460		1,6 %	1,6 %	
Catalizador B	730	1,6 %			1,6 %
Tegostab B 8734 LF2	83	0,25 %			
Poliol D	109	1 %			
Agua	6228	2,5 %			
		100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %
Índice de OH de la mezcla (calculado)		52	48	56	60

- 5 El isocianato usado (22AI03 Partie 62) se compone hasta el 35,5 % de Desmodur® 44V20LF, hasta el 54,5 % de 4,4'-MDI y hasta el 10 % de uretdionimina.

	Invencción	Comparativo 2	
Índice (mol de NCO*100/mol de grupos reactivos frente a NCO)	95		
Densidad aparente en el núcleo de las espumas (comprimida)	125	133	[kg/m <sup>3</sup> ]
Urea/Uretano (calculado)	2,1	1,75	
Diaminotolueno unido químicamente en la espuma (calculado)	360	0	[g/m <sup>3</sup> ]
Dureza de aplastamiento al 40 % de compresión	45	54	[kPa]
Alargamiento de desgarro	79	78	[%]
Alargamiento de desgarro después de 3 ciclos a 5 horas a 120 °C y	144	141	[%]
>95 % de humedad relativa			
Alargamiento de desgarro después de 7 días a 140 °C	85	82	[%]

# ES 2 530 361 T3

(continuación)

	Invencción	Comparativo 1	
Índice (mol de NCO*100/mol de grupos reactivos frente a NCO)	95		
Densidad aparente en el núcleo de las espumas (comprimido)	125	127	[kg/m <sup>3</sup> ]
Urea/Uretano (calculado)	2,1	1,75	
Diaminotolueno unido químicamente en la espuma (calculado)	360	0	[g/m <sup>3</sup> ]
Dureza de aplastamiento al 40 % de compresión	35	44	[kPa]
Alargamiento de desgarro	84	81	[%]
Alargamiento de desgarro después de 3 ciclos a 5 horas a 120 °C y >95 % de humedad relativa	142	138	[%]
Alargamiento de desgarro después de 7 días a 140 °C	46	37	[%]

**REIVINDICACIONES**

1. Espumas de poliuretano semirrígidas con una densidad de 90 a 180 kg/m<sup>3</sup> (medida según la norma DIN 53420) y una dureza de aplastamiento de 20 a 95 kPa (medida según la norma ISO 3386-1-98 al 40 % de compresión) obtenidas a partir de
- 5 a) poliisocianatos orgánicos y/o poliisocianatos orgánicos modificados basados en difenilmetanodiisocianato y/o polifenilpolimetilenoisocianato y
- b) componentes que contienen grupos reactivos frente a isocianato en presencia de
- c) catalizadores
- d) del 1 al 5 % en peso, referido a la suma de los componentes b) a e), agua y
- 10 e) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos,
- caracterizadas porque los componentes b) contienen
- b1) del 84 al 99,5 % en peso, referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con un peso equivalente ponderado al peso de  $\geq 1000$  a 3000 g/mol y una funcionalidad media de 2 a 8,
- 15 b2) del 0,5 al 6 % en peso, referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con diaminotolueno como iniciador con un peso equivalente ponderado al peso de 90-190 g/mol y
- b3) del 0 al 10 % en peso, referido al componente b), de agente de alargamiento de cadena y/o reticulante, en donde la relación de grupos NCO a los grupos reactivos frente a isocianato es de 0,9:1 a 1:0,9 y la relación del número de grupos urea que se generan al número de grupos uretano que se generan es de 1:1 a 2,5:1 y la tolulendiamina es 2,3-diaminotolueno y/o 3,4-diaminotolueno, que contiene dado el caso hasta el 20 % en peso de 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno.
- 20
2. Procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano semirrígidas según la reivindicación 1 mediante reacción de
- 25 a) poliisocianatos orgánicos y/o poliisocianatos orgánicos modificados basados en difenilmetanodiisocianato y/o polifenilpolimetilenoisocianato con
- b) componentes que contienen grupos reactivos frente a isocianato en presencia de
- c) catalizadores,
- d) del 1 al 5 % en peso, referido a la suma de los componentes b) a e), agua y
- 30 e) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos,
- caracterizado porque los componentes b) contienen
- b1) del 84 al 99,5 % en peso, referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con un peso equivalente ponderado al peso de  $\geq 1000$  a 3000 g/mol y una funcionalidad media de 2 a 8,
- 35 b2) del 0,5 al 6 % en peso, referido al componente b), de al menos un polieterpoliol basado en óxido de etileno y/o óxido de propileno con tolulendiamina como iniciador con un peso equivalente ponderado al peso de 90-190 g/mol y
- b3) del 0 al 10 % en peso, referido al componente b), de agente de alargamiento de cadena y/o reticulante, en donde la relación de grupos NCO a los grupos reactivos frente a isocianato es de 0,9:1 a 1:0,9 y la relación del número de grupos urea que se generan al número de grupos uretano que se generan es de 1:1 a 2,5:1 y la tolulendiamina es 2,3-diaminotolueno y/o 3,4-diaminotolueno, que contiene dado el caso hasta el 20 % en peso de 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno.
- 40
3. Uso de espumas de poliuretano semirrígidas según la reivindicación 1 para la producción de elementos compuestos preferiblemente a partir de un soporte y una piel de cubierta, que comprende termoplásticos dado el caso post-reticulados y/o reforzados con fibra, elastómeros, durómeros, madera, cuero o metal.
- 45 4. Uso de los elementos compuestos citados según la reivindicación 3 en la fabricación de vehículos de forma particular en el revestimiento del espacio interior de vehículos.