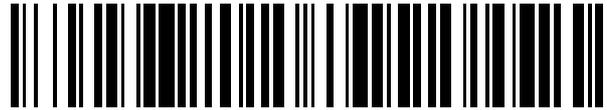


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 330**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2014 E 14161226 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2784100**

54 Título: **Espumas duras de poliuretano con distribución de tamaño de célula uniforme y proporción de células abiertas homogénea**

30 Prioridad:

**25.03.2013 EP 13160745**

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

**27.11.2015**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BÖHNKE, LUTZ;  
BEAUJEAN, JOERN y  
ALBACH, ROLF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 552 330 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 duras de poliuretano con distribución de tamaño de célula uniforme y proporción de células abiertas homogénea

5 La presente invención se refiere a espumas duras de poliuretano predominantemente de células abiertas, que pueden conformarse en frío, que tienen una estructura celular uniforme con tamaños de célula similares y propiedades físicas similares, en particular una proporción de células abiertas similar. Éstas son adecuadas para la fabricación de revestimientos interiores de automóviles, en particular techos interiores y revestimientos de columnas.

Se conocen en sí espumas duras de poliuretano (PUR) como capa intermedia para estructuras tipo sándwich (placas tipo sándwich conformadas) así como su uso para la fabricación de revestimientos interiores de automóviles.

10 Las estructuras tipo sándwich para su uso como techo interior o revestimiento de columnas se fabrican actualmente en la mayoría de los casos según el denominado procedimiento de conformación en frío a partir de las correspondientes placas tipo sándwich. A este respecto, la placa de espuma dura de PUR se dota en ambos lados de un adhesivo durómero y materiales de refuerzo, tales como esterillas o materiales no tejidos de vidrio y/o de fibras naturales y/o fibras cortas de vidrio, así como capas de cubierta de papel, láminas termoplásticas y/o materiales no tejidos de fibras y dado el caso capas decorativas y se conforma y se prensa en un molde a temperaturas de 100 °C a 150 °C para dar una estructura tipo sándwich.

20 En la fabricación discontinua de bloques de espuma (la denominada "formación de espuma en cajas") se diferencian los tamaños de célula y las propiedades físicas y en particular en la proporción de células abiertas, dentro de un bloque de espuma. En la zona inferior y superior son los tamaños de célula más pequeños que en el centro. Los tamaños de célula en el centro de un bloque son generalmente los más grandes. Con el uso de isocianatos y formulaciones de polioliol, tal como se han descrito en el documento EP 0437787 A1, se diferencian claramente uno de otro los tamaños de célula dentro de un bloque de espuma dependiendo del sitio. La proporción de células abiertas y de manera menos fuertemente pronunciada también otras propiedades físicas fluctúan igualmente. En particular en caso de bloques grandes de varios metros cúbicos de volumen y alturas de aproximadamente 1 m se encuentra una proporción de células abiertas claramente más baja en la zona inferior del bloque de espuma.

30 En el documento EP 0437787 A1 se preparan espumas duras de PUR que pueden conformarse termoplásticamente con densidades de 25-30 kg/m<sup>3</sup> mediante reacción de mezclas de difenilmetanodiisocianatos (MDI) y polifenilpolimetileno-poliisocianatos (p-MDI) con un contenido en MDI del 70 % al 90 % en peso, con respecto a la mezcla de isocianato, siendo el 12-30 % en peso de la misma 2,4'-difenilmetanodiisocianato, y con el 10-30 % en peso, con respecto a la mezcla de isocianato, de polifenil-polimetileno-poliisocianatos (p-MDI) con una mezcla de polioliol compuesta del 50 % al 70 % en peso (con respecto a la formulación de polioliol) de un polioxiálquilenpolioliol difuncional y/o trifuncional con un índice de hidroxilo de 28 a 600, del 20 % al 35 % en peso de un poli(éster de ácido ftálico) difuncional con un índice de hidroxilo de 150 a 440, del 2 % al 10 % en peso de glicerol, del 3,5 % al 7 % en peso de agua, del 0,3 % al 1 % en peso de un catalizador de amina terciaria que puede incorporarse y del 0,1 % al 2 % en peso de un estabilizador de espuma de silicona.

40 Estas espumas muestran sin embargo diferencias considerables en la estructura de espuma, dependiendo del sitio del bloque de espuma. Arriba y abajo son las espumas de célula más fina, es decir los tamaños de célula son más pequeños y en el centro son las espumas de célula grande, los tamaños de célula son por tanto mayores. Esto perjudica el procesamiento por ejemplo para dar techos interiores de automóviles. El bloque de espuma se corta en placas que, dependiendo de su posición en el bloque de espuma, presentan distintos tamaños de célula en comparación entre sí. Esto puede conducir a complicaciones en el procesamiento de estas placas para dar estructuras tipo sándwich.

45 El objetivo de la presente invención consistía en preparar espumas duras de PUR predominantemente de células abiertas con una estructura celular lo más homogénea posible. Las placas fabricadas a partir de las mismas deben poder prensarse según el denominado procedimiento de conformación en frío para dar estructuras tipo sándwich, por ejemplo revestimientos interiores de automóviles y techos interiores de automóviles.

50 Se encontró sorprendentemente que mediante el uso de polioxiálquilenpolioliolos hexafuncionales se diferenciaban claramente de manera menos fuerte uno de otro los tamaños de célula dentro de un bloque de espuma. Al mismo tiempo son también más homogéneas las propiedades físicas dentro de un bloque de espuma, de manera que durante el procesamiento para dar estructuras tipo sándwich, por ejemplo, puede mantenerse más constante la dosificación de adhesivo y con ello puede reducirse el desecho.

55 Son objeto de la presente invención espumas duras de poliuretano (PUR) predominantemente de células abiertas, que pueden conformarse en frío con >50 % en volumen de proporción de células abiertas de acuerdo con la norma DIN ISO 4590-86 y con estructura celular uniforme, que pueden obtenerse mediante reacción de un componente poliisocianato técnico A) que contiene

A1) del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 - 5 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,2'-difenilmetanodiisocianato,

- A2) del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 10 % al 25 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y
- A3) del 25 % al 75 % en peso, preferentemente del 35 % al 55 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, con un componente B que está constituido por
- 5 B1) del 20 % al 70 % en peso, preferentemente del 25 % al 45 % en peso, con respecto al componente B, de polioxiálquilenpolioles con un índice de hidroxilo de 25 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/g y una funcionalidad promediada en número de 2 a 4,
- B2) del 20 % al 50 % en peso, con respecto al componente B, de polioxi propileno polioles con un índice de hidroxilo de 300 mg de KOH/g a 900 mg de KOH/g y una funcionalidad promediada en número de 2,5 a 4,
- 10 B3) del 0 % al 25 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso, con respecto al componente B, de polioxiálquilenpolioles con un índice de hidroxilo de 150 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2,
- B4) del 0 % al 20 % en peso, con respecto al componente B, de polioles que contienen grupos éster con un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g y una funcionalidad promediada en número de 2 a 5,
- 15 B5) del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto al componente B, de copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con un índice de hidroxilo de 25 mg de KOH/g a 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de 5 a 8, preferentemente 6,
- B6) del 0 % al 3 % en peso, con respecto al componente B, de glicerol
- 20 B7) del 1 % al 7 % en peso, preferentemente del 4 % al 6,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 5,6 % al 6,6 % en peso, con respecto al componente B, de agua,
- B8) del 0,5 % al 4 % en peso, con respecto al componente B, de catalizadores,
- B9) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos,
- 25 ascendiendo el índice de NCO a de 85 a 125, preferentemente de 100 a 120 y ascendiendo la suma de los componentes B1) a B9) al 100 % en peso.
- El índice de NCO es la proporción del número de grupos NCO con respecto al número de grupos reactivos con NCO multiplicado por 100.
- Las espumas duras de acuerdo con la invención se usan para la fabricación de elementos de material compuesto, preferentemente de estructuras tipo sándwich.
- 30 Otro objeto de la invención son elementos de material compuesto, preferentemente estructuras tipo sándwich, a base de espumas duras de acuerdo con la invención.
- Las espumas duras o los elementos de material compuesto fabricados a partir de las mismas se usan preferentemente en la construcción de automóviles y vehículos industriales, sin embargo también por ejemplo como sustrato para la industria de impresión y como paredes de separación para aplicaciones de construcción.
- 35 **Determinación de los tamaños de célula**
- Los tamaños de célula y la distribución del tamaño de célula se determinaron de la siguiente manera:
- Las muestras de espuma se cortaron con una hoja de afeitar en discos de aproximadamente 3 mm de espesor. Con un microscopio óptico de la empresa Keyence se realizaron respectivamente 5 registros de la superficie de corte de las muestras de espuma con luz transmitida con un aumento de 16 veces. Las dimensiones celulares se midieron con ayuda del software de análisis de imagen "AnalySISPro" de Olympus.
- 40 La media aritmética de todos los diámetros para los ángulos de 0 ° a 179 ° en etapas de 1 ° da como resultado el diámetro promedio de una célula individual. De cada muestra de espuma se midieron respectivamente de manera aproximada 1000 células individuales para obtener valores estadísticamente relevantes. A partir de los diámetros promedio se determinó el valor medio aritmético, la desviación estándar, la mediana, el valor máximo y mínimo.
- 45 Por "predominantemente de células abiertas" se entiende una proporción de células abiertas según la norma DIN EN ISO 4590-1986 del 50 % y más.
- Por "que puede conformarse en frío" se entiende que la estructura tipo sándwich de espuma dura puede conformarse según el procedimiento de conformación en frío conocido.

Las espumas duras de PUR de acuerdo con la invención se preparan preferentemente en el procedimiento discontinuo. Éstas se usan preferentemente para la fabricación de revestimientos interiores de automóviles, en particular techos interiores y revestimientos de columnas.

5 Como componente poliisocianato se usan preferentemente mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos (MDI bruto). Especialmente han dado buen resultado los tipos de MDI bruto con un contenido en isómeros de difenilmetanodiisocianato del 50 % al 70 % en peso.

10 Como componente B1) se usan preferentemente polioxialquilenpolioles en el intervalo de índice de hidroxilo de 25 mg de KOH/g a 40 mg de KOH/g, que son accesibles preferentemente mediante reacción de óxido de etileno y/u óxido de propileno con polioles trihidroxilados, tales como por ejemplo glicerol, trimetilolpropano o con polioles dihidroxilados, tales como por ejemplo etilenglicol, agua, 1,2-propilenglicol, neopentilglicol, bisfenoles y otros.

Como componente B2) se usan preferentemente polioxialquilenpolioles en el intervalo de índice de hidroxilo de 380 mg de KOH/g a 650 mg de KOH/g, que son accesibles preferentemente mediante reacción de óxido de etileno y/u óxido de propileno con polioles, tales como por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, etilendiamina, ortotoluidiamina, mezclas de azúcares y/o sorbitol con glicoles entre otros.

15 Como componente B3) se usan polioxialquilenpolioles difuncionales en el intervalo de índice de hidroxilo de 150 a 550, que son accesibles preferentemente mediante reacción de óxido de etileno y/u óxido de propileno con glicoles, tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, bisfenoles y otros.

20 Como componente B4) se usan preferentemente polioles que contienen grupos éster en el intervalo de índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g, que pueden prepararse preferentemente mediante esterificación de anhídrido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido glutárico, ácido succínico y/o ácido adípico con etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol y otros. Se prefiere especialmente el uso de un producto de reacción de anhídrido ftálico, dietilenglicol y óxido de etileno.

25 Como componente B5) se usan preferentemente copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno hexafuncionales en el intervalo de índice de hidroxilo de 25 a 200, que son accesibles preferentemente mediante reacción de óxido de etileno y óxido de propileno con sorbitol y sus isómeros. Se prefiere especialmente una proporción de  $\geq 10$  % en peso de unidades de óxido de etileno, con respecto a (B5).

30 A los catalizadores (B8) pertenecen compuestos que aceleran la reacción para la fabricación de la espuma. Se tienen en consideración compuestos organometálicos, preferentemente compuestos de organoestaño, tales como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, sales de bismuto y zinc, así como aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, N-metilimidazol, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexilendiamina-1,6, pentametildietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-[3,3,0]-octano, 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano, y compuestos de alcanolamina tales como trietanolamina, tris-isopropanolamina, N-metil-dietanolamina y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Como catalizadores se tienen además en consideración: tris-(dialquilamino)-s-hexahidrotiazinas, en particular tris-(N,N-dimetilamino)-s-hexahidrotiazina, sales de tetraalquilamonio tales como por ejemplo formiato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propil)-amonio, 2-etil-hexanoato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propil)-amonio, hidróxidos de tetraalquilamonio tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos tal como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos tales como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos con 1 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales.

45 Preferentemente se usan aminas terciarias que pueden reaccionar frente a isocianatos, tales como por ejemplo N,N-dimetilaminopropilamina, Bis-(dimetilaminopropil)-amina, N,N-dimetilaminopropil-N'-metil-etanolamina, dimetilaminoetoxietanol, bis-(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, N,N-dimetilaminopropil-dipropanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter, N,N-dimetilaminopropilurea, N-(2-hidroxi-propil)-imidazol, N-(2-hidroxi-etil)-imidazol, N-(2-aminopropil)-imidazol, 2-((dimetilamino)etil)metilaminopropanol, 1,1'-((3-(dimetilamino)propil)imino)bis-2-propanol y/o los productos de reacción descritos en el documento EP-A 0 629 607 de acetoacetato de etilo, polieterpolioles y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano así como en particular la sal de amida del ácido de talloil de la N,N-dimetilaminopropilamina.

Como coadyuvantes y/o aditivos B9) pueden usarse por ejemplo colorantes, estabilizadores de espuma, cargas inorgánicas, emulsionantes, agentes de apertura de células y agentes ignífugos.

55 Como estabilizadores de espuma son adecuados por ejemplo copolímeros de siloxano-polioxialquileno, organopolisiloxanos, alcoholes grasos etoxilados y alquifenoles, aminóxidos a base de ácidos grasos y betaínas y ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico.

Como agentes de apertura de células actúan por ejemplo parafinas, polibutadienos, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos modificados dado el caso con poli(óxido de alquileo).

5 Otros ejemplos de coadyuvantes y/o aditivos B9) que van a usarse de manera conjunta dado el caso de acuerdo con la invención son emulsionantes, agentes retardadores de la reacción, estabilizadores frente a influencias de envejecimiento y climáticas, ablandadores, sustancias inorgánicas que inhiben la llama, agentes ignífugos orgánicos que contienen fósforo y/o halógeno, sustancias de acción fungistática y bacteriostática, pigmentos y colorantes así como las cargas orgánicas e inorgánicas habituales conocidas en sí. Como emulsionantes se mencionan por ejemplo alquilfenoles etoxilados, sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de metales alcalinos de ácidos grasos sulfatados, sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos y sales de ácidos grasos y aminas.

10 Ciertas indicaciones más detalladas sobre el modo de uso y acción de los coadyuvantes y/o aditivos mencionados anteriormente se han descrito por ejemplo en Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, volumen VII, Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 2ª edición, 1983.

15 La espuma de acuerdo con la invención se prepara mediante mezclado de la formulación de polioliol con el componente poliisocianato por regla general en las proporciones en peso de 100:150 a 100:200. Habitualmente se realiza este mezclado por medio de una máquina de formación de espuma de baja presión, por ejemplo una Cannon C 300 o Hennecke HK 5000 R. La fabricación de bloques se realiza de manera discontinua, vertiéndose la mezcla que contiene espuma en una caja correspondientemente grande, cuya base está determinada por el tamaño posterior del techo del automóvil. A continuación se corta el bloque en correspondientes placas o en la jerga profesional se dividen en placas.

20 La invención se explicará en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

#### **Ejemplos y ejemplos comparativos:**

#### **Preparación de las espumas duras de PUR:**

##### **Ejemplo 1**

25 Una mezcla (componente B) de  
30,0 partes en peso de polieteralcohol (B1) a base de glicerol/óxido de propileno/óxido de etileno, índice de OH de 28 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
34,0 partes en peso de polieteralcohol (B2) a base de trimetilopropano/óxido de propileno, índice de OH de 550 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
30 15,0 partes en peso de poliestereteralcohol (B4) a base de anhídrido ftálico/dietilenglicol/óxido de etileno, índice de OH de 300 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
12,0 partes en peso de polieteralcohol (B3) a base de propilenglicol/óxido de propileno, índice de OH de 512 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
0,50 partes en peso de polioxialquilenpolioles (B5), a base de sorbitol/óxido de propileno/óxido de etileno, índice de OH de 100 mg de KOH/g y una funcionalidad de 6  
35 6,40 partes en peso de agua (B7)  
1,80 partes en peso de un producto de reacción tal como se describe en el documento EP 0629607 A2 de acetoacetato de etilo, polieterpolioles y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano con una funcionalidad de aproximadamente 2-3 y un índice de OH de 111 mg de KOH/g (B8)  
40 0,30 partes en peso de estabilizador de espuma de silicona (Niax® Silicone SR 234 de Momentive Performance Materials) (B9),  
0,50 partes en peso de pasta negra Isopor N de la empresa ISL-Chemie en Kürten, DE (B9)  
se mezcló con  
182 partes en peso de un isocianato técnico con una proporción de aproximadamente el 14 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y de aproximadamente el 45 % en peso,  
45 con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, y un contenido en NCO del 31,8 % en peso.

##### **Ejemplo comparativo 1**

50 Una mezcla (componente B) de  
30,0 partes en peso de polieteralcohol (B1) a base de glicerol/óxido de propileno/óxido de etileno, índice de OH de 28 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
34,0 partes en peso de polieteralcohol (B2) a base de trimetilopropano/óxido de propileno, índice de OH de 550 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
15,0 partes en peso de poliestereteralcohol (B4) a base de anhídrido ftálico/dietilenglicol/óxido de etileno, índice de OH de 300 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
55 12,0 partes en peso de polieteralcohol (B3) a base de propilenglicol/óxido de propileno, índice de OH de 512 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
0,30 partes en peso de estabilizador de espuma de silicona (Niax® Silicone SR 234 de Momentive) (B9),  
6,40 partes en peso de agua (B7)

1,80 partes en peso de un producto de reacción tal como se describe en el documento EP 0629607 A2 de acetoacetato de etilo, polieterpolioles y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano (B8),  
0,50 partes en peso de pasta negra Isopor N de la empresa ISL-Chemie en Kürten, DE (B9)  
se mezcló con

5 182 partes en peso de un isocianato técnico con una proporción de aproximadamente el 14 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y de aproximadamente el 45 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, y un contenido en NCO del 31,8 % en peso.

10 Se fabricaron bloques de espuma con un tamaño de bloque de 30 cm x 30 cm x 30 cm. Éstos y las placas de espuma de bloques grandes (1,4 m x 2,2 m x 1,0 m) se sometieron a prueba y se evaluaron.

15 Para ello se cortaron de los bloques de espuma (30 x 30 x 30 cm) los 5 cm inferiores. Esta zona tiene en general alteraciones, que se producen mediante la apertura de células al final de la reacción. Sobre ésta se usó una placa de espuma de 1 cm de espesor para la determinación de los tamaños de célula (zona inferior). La placa de espuma de 5 cm de espesor que se encuentra por encima de ésta se usó para la determinación de las propiedades físicas. Entonces viene una capa de 3 cm de espesor que no se usó. Por encima de ésta se encuentra una capa de 1 cm de espesor, en la que se midieron los tamaños de célula (zona central). Por encima de esto se encuentra una capa de aproximadamente 5 cm para la determinación de las propiedades físicas (zona central), seguida de una capa de 4 cm de espesor que no se usó. Entonces se separó una placa de 1 cm para la determinación de los tamaños de célula (zona superior) y por encima de ésta una capa de como máximo 5 cm de espesor, a partir de la cual se midieron las propiedades físicas (zona superior).

20 La siguiente tabla 1 contiene los tamaños de célula (medidos tal como se ha descrito anteriormente en el texto) del ejemplo 1:

	Número de objetos	Número de objetos	Número de objetos		
	1004	990	1053		
Tamaños de célula	zona superior	zona central	zona inferior	valor promedio	desviación estándar
D10	138 µm	152 µm	136 µm	142,0 µm	8,7 µm
D25	192 µm	213 µm	188 µm	197,7 µm	13,4 µm
D50	282 µm	315 µm	292 µm	296,3 µm	16,9 µm
D75	409 µm	445 µm	428 µm	427,3 µm	18,0 µm
D90	536 µm	601 µm	564 µm	567,0 µm	32,6 µm
<b>Valor de medición mínimo</b>	85,6 µm	62,8 µm	63,1 µm	70,5 µm	13,1 µm
<b>Valor de medición máximo</b>	1598,1 µm	1673,7 µm	1316,3 µm	1529,4 µm	188,4 µm
<b>Media aritmética</b>	321,5 µm	358,2 µm	331,5 µm	337,0 µm	19,0 µm

25 D90 significa que el 90 % de todas las células de la zona superior del bloque de espuma tiene un tamaño de hasta 536 µm, de hasta 601 µm en la zona central y de hasta 564 µm en la zona inferior del bloque de espuma. La media aritmética es el valor promedio de 1004 mediciones individuales. El valor promedio indicado en la quinta columna indica el valor promedio respectivo de las tres cifras que se encuentran a la izquierda del mismo. La correspondiente desviación estándar asciende a 32,6 µm.

30 De manera análoga significa por ejemplo D25 que el 25 % de todas las células de la zona superior tiene un tamaño de hasta 192 µm, de hasta 213 µm en el centro y de hasta 188 µm en la zona inferior del bloque de espuma.

D10, D50 y D75 significan de manera correspondiente que el 10 %, el 50 % o el 75 % de todas las células tienen correspondientes tamaños de las tres zonas.

La siguiente tabla 2 contiene los tamaños de célula del ejemplo comparativo 1:

	Número de objetos	Número de objetos	Número de objetos		
	1180	976	1090		
Tamaños de célula	zona superior	zona central	zona inferior	valor promedio	desviación estándar
<b>D10</b>	121 µm	135 µm	129 µm	128,3 µm	7,0 µm
<b>D25</b>	169 µm	188 µm	185 µm	180,7 µm	10,2 µm
<b>D50</b>	254 µm	300 µm	261 µm	271,7 µm	24,8 µm
<b>D75</b>	374 µm	445 µm	377 µm	398,7 µm	40,2 µm
<b>D90</b>	543 µm	605 µm	522 µm	556,7 µm	43,2 µm
<b>Valor de medición mínimo</b>	73,2 µm	87,0 µm	71,8 µm	77,3 µm	8,4 µm
<b>Valor de medición máximo</b>	1634,5 µm	1811,7 µm	980,3 µm	1475,5 µm	437,9 µm
<b>Media aritmética</b>	302,1 µm	347,8 µm	298,9 µm	316,2 µm	27,4 µm

5 Si se considera la mitad de las células y más (D50, D75, D90), se vuelve significativamente más homogénea la distribución del tamaño de célula mediante el uso de polieteralcohol hexafuncional. Este resultado puede distinguirse directamente de las desviaciones estándares indicadas y también en comparación visual de las distintas estructuras celulares.

La siguiente tabla 3 contiene las propiedades físicas del ejemplo 1.

Datos de prueba	de	Norma		Zona superior	Zona central	Zona inferior	Valor promedio	Desviación estándar
Densidad aparente		DIN 53420	kg/cm <sup>3</sup>	23,0	22,2	23,9	23,0	0,7
Ensayo de compresión		DIN EN826	kPa	84	99	111	98	11
Carácter abierto de las células		DIN ISO 4590-86	% en volumen	79	75	72	75	3
Resistencia a la tracción		DIN 53430	kPa	179	173	181	178	3
Alargamiento de rotura		DIN 53430	%	19	18	20	19	1

La siguiente tabla 4 contiene las propiedades físicas del ejemplo comparativo 1.

Datos de prueba	de	Norma		Zona superior	Zona central	Zona inferior	Valor promedio	Desviación estándar
Densidad aparente		DIN 53420	kg/cm <sup>3</sup>	21,9	22,7	22,7	22,4	0,4
Ensayo de compresión		DIN EN826	kPa	90	110	108	103	9

(Continuación)

Datos de prueba	Norma		Zona superior	Zona central	Zona inferior	Valor promedio	Desviación estándar
Carácter abierto de las células	DIN ISO 4590-86	% en volumen	74	52	78	68	11
Resistencia a la tracción	DIN 53430	kPa	171	159	181	170	9
Alargamiento de rotura	DIN 53430	%	19	18	22	20	2

5 También las propiedades físicas (resistencia a la tracción y alargamiento de rotura) se vuelven en total más homogéneas. En particular, sin embargo, la proporción de células abiertas se vuelve claramente más homogénea, lo que mejora el procesamiento para obtener estructuras tipo sándwich, no teniéndose que adaptar continuamente las cantidades de adhesivo que va a aplicarse a las introducciones variables del adhesivo en poros abiertos. También el alargamiento de rotura más constante es ventajoso, ya que con ello ha de realizarse de manera más infrecuente una adaptación del uso de materiales de refuerzo y puede reducirse el procesamiento posterior.

### Ejemplo 2

10 Una mezcla (componente B) de  
 30,0 partes en peso de polieteralcohol (B1) a base de glicerol/óxido de propileno/óxido de etileno, índice de OH de 28 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
 34,2 partes en peso de polieteralcohol (B2) a base de trimetilpropano/óxido de propileno, índice de OH de 550 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
 15 15,0 partes en peso de poliestereteralcohol (B4) a base de anhídrido ftálico/dietilenglicol/óxido de etileno, índice de OH de 310 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
 12,0 partes en peso de polieteralcohol (B3) a base de propilenglicol/óxido de propileno, índice de OH de 512 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
 20 0,30 partes en peso de polioxialquilenpolioles (B5), a base de sorbitol/óxido de propileno/óxido de etileno, índice de OH de 100 mg de KOH/g, funcionalidad de 6  
 1,9 partes en peso de producto de reacción de acetoacetato de etilo, un polieteralcohol a base de trimetilpropano/óxido de propileno (índice de OH de 550 mg de KOH/g) y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano de manera análoga al documento EP 0 629 607 (B8)  
 0,30 partes en peso de estabilizador de espuma de silicona (Niax® Silicone SR 234 de Momentive Performance  
 25 Materials) (B9),  
 5,8 partes en peso de agua (B7)  
 0,5 partes en peso de pasta negra Isopur N (B9)  
 se mezcló con  
 172 partes en peso de un isocianato técnico con una proporción de aproximadamente el 21 % en peso, con respecto  
 30 al componente poliisocianato orgánico A), de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y de aproximadamente el 44 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, y un contenido en NCO de aproximadamente el 31,9 % en peso.

### Ejemplo comparativo 2

35 Una mezcla (componente B) de  
 30,0 partes en peso de polieteralcohol (B1) a base de glicerol/óxido de propileno/óxido de etileno, índice de OH de 28 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
 34,5 partes en peso de polieteralcohol (B2) a base de trimetilpropano/óxido de propileno, índice de OH de 550 mg de KOH/g, funcionalidad de 3,  
 40 15,0 partes en peso de poliestereteralcohol (B4) a base de anhídrido ftálico/dietilenglicol/óxido de etileno, índice de OH de 310 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
 12,0 partes en peso de polieteralcohol (B3) a base de propilenglicol/óxido de propileno, índice de OH de 512 mg de KOH/g, funcionalidad de 2,  
 1,9 partes en peso de producto de reacción de acetoacetato de etilo, un polieteralcohol a base de trimetilpropano/óxido de propileno (índice de OH de 550 mg de KOH/g) y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano de  
 45 manera análoga al documento EP 0 629 607 (B8)  
 0,30 partes en peso de estabilizador de espuma de silicona (Niax® Silicone SR 234 de Momentive Performance Materials) (B9),  
 5,8 partes en peso de agua (B7)  
 0,5 partes en peso de pasta negra Isopur N (B9)

se mezcló con

172 partes en peso de un isocianato técnico con una proporción de aproximadamente el 21 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y de aproximadamente el 44 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, y un contenido en NCO de aproximadamente el 31,9 % en peso.

5

La siguiente tabla contiene las propiedades físicas del ejemplo 2:

Datos de prueba	de	Norma		Zona superior	Zona central	Zona inferior	Valor promedio	Desviación estándar
Densidad aparente		DIN 53420	kg/cm <sup>3</sup>	23,9	25,9	22,8	24,20	1,57
Ensayo de compresión		DIN EN826	MPa	0,081	0,105	0,104	0,097	0,014
Carácter abierto de las células		DIN ISO 4590-86	% en volumen	84,9	89,7	80,4	85,03	4,66
Resistencia a la tracción		DIN 53430	N/mm <sup>2</sup>	0,245	0,172	0,198	0,205	0,037
Alargamiento de rotura		DIN 53430	%	18,2	20,8	20,6	19,83	1,44

La siguiente tabla contiene las propiedades físicas del ejemplo comparativo 2:

Datos de prueba	de	Norma		Zona superior	Zona central	Zona inferior	Valor promedio	Desviación estándar
Densidad aparente		DIN 53420	kg/cm <sup>3</sup>	20,0	21,0	24,0	21,67	2,08
Ensayo de compresión		DIN EN 826	MPa	0,060	0,050	0,120	0,077	0,038
Carácter abierto de las células		DIN ISO 4590-86	% en volumen	85,7	90,1	74,8	83,5	7,86
Resistencia a la tracción		DIN 53430	N/mm <sup>2</sup>	0,185	0,212	0,248	0,215	0,032
Alargamiento de rotura		DIN 53430	%	23,0	17,7	25,7	22,1	4,05

- 10 La comparación del ejemplo 2 con el ejemplo comparativo 2 muestra que el uso de acuerdo con la invención de polioles hexafuncionales conducía ya en cantidades pequeñas a que la fluctuación de la densidad aparente (representada mediante la desviación estándar) se mejorara en un 25 %. La fluctuación de la resistencia a la compresión se mejoró en el 63 %, la fluctuación de la proporción de células abiertas en el 40 % y la fluctuación del alargamiento de rotura en el 64 %. La homogeneidad mejorada de las propiedades mecánicas de placas de espuma
- 15 de este tipo tenía ventajas considerables en el procesamiento, ya que el procesamiento no tenía que adaptarse siempre de nuevo a las propiedades modificadas, tal como por ejemplo la absorción de adhesivos o el uso de materiales de refuerzo en el procesamiento posterior.

**REIVINDICACIONES**

1. Espumas duras de poliuretano (PUR) predominantemente de células abiertas, que pueden conformarse en frío con >50 % en volumen de proporción de células abiertas de acuerdo con la norma DIN ISO 4590-86 y con estructura celular uniforme, que pueden obtenerse mediante reacción de un componente poliisocianato técnico A) que contiene
- 5 A1) del 0 % al 10 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,2'-difenilmetanodiisocianato,  
 A2) del 0 % al 30 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y  
 10 A3) del 25 % al 75 % en peso, con respecto al componente poliisocianato orgánico A), de 4,4'-difenilmetanodiisocianato,  
 con un componente B que está constituido por  
 B1) del 20 % al 70 % en peso, con respecto al componente B, de polioxialquilenpolioles con un índice de hidroxilo de 25 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/g y una funcionalidad promediada en número de 2 a 4,  
 15 B2) del 20 % al 50 % en peso, con respecto al componente B, de polioxipropilenpolioles con un índice de hidroxilo de 300 mg de KOH/g a 900 mg de KOH/g y una funcionalidad promediada en número de 2,5 a 4,  
 B3) del 0 % al 25 % en peso, con respecto al componente B, de polioxialquilenpolioles con un índice de hidroxilo de 150 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2,  
 20 B4) del 0 % al 20 % en peso, con respecto al componente B, de polioles que contienen grupos éster con un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g a 500 mg de KOH/g y una funcionalidad promediada en número de 2 a 5,  
 B5) del 0,1 % al 15 % en peso, con respecto al componente B, de copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno con un índice de hidroxilo de 25 mg de KOH/g a 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de 5 a 8,  
 B6) del 0 % al 3 % en peso, con respecto al componente B, de glicerol,  
 B7) del 1 % al 7 % en peso, con respecto al componente B, de agua,  
 25 B8) del 0,5 % al 4 % en peso, con respecto al componente B, de catalizadores,  
 B9) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos,  
 ascendiendo el índice de NCO a de 85 a 125, preferentemente a de 100 a 120 y ascendiendo la suma de los componentes B1) a B9) al 100 % en peso.
2. Uso de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de elementos de material compuesto y estructuras tipo sándwich.
3. Uso de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1 en la construcción de automóviles y vehículos industriales, en particular de revestimientos interiores de automóviles, techos interiores y revestimientos de columnas, como sustrato para la industria de impresión y como paredes de separación para aplicaciones de construcción.
- 35 4. Elementos de material compuesto a base de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1.
5. Estructuras tipo sándwich a base de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1.