

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 176**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/30** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**B60R 13/02** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2009 PCT/EP2009/051979**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09103764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09712684 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2247636**

54 Título: **Espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables con permeabilidad al aire mejorada y su empleo para la producción de techos de automóviles**

30 Prioridad:  
**20.02.2008 EP 08151705**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.07.2017**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:  
**TEMPLIN, MARKUS;  
LOPEZ, MANUEL y  
PACHECO GONZALEZ, ALFONSO**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 621 176 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 rígidas de poliuretano plásticamente deformables con permeabilidad al aire mejorada y su empleo para la producción de techos de automóviles.

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables, en el que se mezclan a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos polihidroxílicos, que contienen b1) polioxialquilenpoliol de 2 a 4-funcional con un índice hidroxílico de 150 a 650 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70% y b2) polioxialquilenpoliol de di- a trifuncional con un índice hidroxílico de 25 a 40 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70%, opcionalmente c) agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes, d) agentes espumantes, e) catalizadores y opcionalmente f) auxiliares y aditivos, para  
10 dar una mezcla de reacción y esta mezcla de reacción se deja reaccionar hasta el final. La presente invención se relaciona además con espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables, obtenibles por un procedimiento conforme a la invención y el empleo de una espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable conforme a la invención para el revestimiento interno de un automóvil, particularmente como forro interior del techo.

15 Otras formas de ejecución de la presente invención han de tomarse de las reivindicaciones, de la descripción y los ejemplos. Se sabe que las indicaciones antes indicadas y las aún a aclarar posteriormente del objeto conforme a la invención no sólo pueden utilizarse en la combinación indicada respectivamente, sino también en otras combinaciones.

20 Las espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables y su empleo como revestimiento interno en automóviles se conocen y se describen por ejemplo en el "Manual de los plásticos, vol. 7, poliuretanos", Editorial Carl Hanser, 3ª Edición 1993, capítulo 6.5.4.1.

25 La EP 0 437 787 muestra espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables y su empleo para la producción de techos de automóviles, producibles mediante reacción de a) poliisocianatos con un componente poliol b) a partir de compuestos con por lo menos dos grupos hidroxilo del peso molecular de 187 a 10.000, agentes de alargamiento de cadena y reticulantes con al menos dos grupos hidroxilo del peso molecular de 32 a 186, agua como agente espumante, catalizadores tert.-amínicos y opcionalmente estabilizadores de espuma de silicona, empleándose como componente b) una mezcla de polioles 1.) del 50 al 70% en peso de poliéteres di- y/o trifuncionales conteniendo grupos hidroxilo con un índice de OH de 28 a 600, y 2.) del 20 al 35% en peso de un poliéster de ácido ftálico bifuncional conteniendo grupos hidroxilo con un índice de OH de 150 a 440, 3.) del 2 al 10% en peso de glicerina, 4.) del 3,5 al 7% en peso de agua, 5.) del 0,3 al 1% en peso de un catalizador tert.-amínico insertable y opcionalmente 6.) del 0,1 al 2% en peso de un estabilizador de espuma de silicona. Preferentemente se  
30 utilizan como componente poliol b) una mezcla de poliéteres trifuncionales con un índice de OH de 150 a 500 a base de óxido de polipropileno y un poliéter trifuncional de cadena larga a base de óxido de polipropileno/polietileno.

35 La DE 43 33 795 muestra espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables y su empleo para la producción de techos de automóviles, producibles mediante reacción de a) poliisocianatos orgánicos con b) una mezcla de compuestos polihidroxílicos en presencia de c) agentes espumantes, d) catalizadores, e) auxiliares y/o aditivos, conteniendo la mezcla de compuestos polihidroxílicos b), relativo al peso total de los compuestos polihidroxílicos b), b1) del 40 al 60% en peso de un polioxialquilenpoliol trifuncional con un índice hidroxílico de 350 a 500, b2) del 15 al 30% en peso de un polioxialquilenpoliol bifuncional con un índice hidroxílico de 200 a 350, b3) del 5 al 20% en peso de un polioxialquilenpoliol de di- a trifuncional con un índice hidroxílico de 25 a 40 y b4) del 15 al 30% en peso de un dialquilenpoliol. De manera especialmente preferente se usan como polioxialquilenpolioles polioxipropileno-polioles iniciados con glicerina y 1,3-propanodiol y con una mezcla de moléculas iniciadoras, consistente en polioxipropileno-polioxietileno-polioles iniciado con glicerina y agua con unidades de óxido de etileno  
40 finales.

45 La DE 10 2004 062 540 muestra espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables y su empleo para la producción de techos de automóviles, producibles mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con compuestos polihidroxílicos de b1) polioxialquilenpolioles con una funcionalidad de 2 a 3 y con un índice hidroxílico de 25 a 40, b2) polioxialquilenpolioles con una funcionalidad de 3 a 4 y con un índice hidroxílico de 400 a 650, b3) polioxialquilenpolioles con una funcionalidad de 2 y con un índice hidroxílico de 150 a 550, b4) poliésterpolioles con una funcionalidad de 2 y con un índice hidroxílico de 200 a 350 y b5) glicerina. Además, se emplean preferentemente como componentes éter b1), b2) y b3) compuestos a base de óxido de etileno u óxido de propileno, basándose en los ejemplos el compuesto con el pequeño índice hidroxílico b1) en óxidos de propileno y etileno, mientras que los compuestos con los mayores índices hidroxílicos b2) y b3) se basan exclusivamente en óxido de propileno como componente monomérico.

55 Los requisitos de espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables incorporadas en el interior de los automóviles, que por lo general se utilizan como piezas del recubrimiento en la zona del techo, el así llamado forro interior del techo, son complejos. Así tienen que tener estas una cierta rigidez y no pueden emitir ninguna sustancia molesta, que conlleve por ejemplo la producción de olores. Una función especialmente importante del forro interior

del techo es su contribución a la acústica. Aquí es particularmente objetivo reducir el ruido del aire, el llamado ruido aéreo. La bondad de estas propiedades del forro interior del techo depende decisivamente de las propiedades de las espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables empleadas. Para una buena absorción del ruido aéreo son deseables las espumas rígidas de poliuretano con una permeabilidad al aire lo más alta posible. Las espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables hoy conocidas satisfacen estos requisitos sólo de manera limitada.

La insonorización de una espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable/forro interior del techo es función en gran medida de su permeabilidad al aire. Así se observa, que los forros interiores de techo de espumas rígidas de poliuretano con una permeabilidad al aire mejorada amortiguan mejor el ruido aéreo. Una permeabilidad al aire mejorada y con ello también una insonorización mejorada puede realizarse mediante "punzonado" de la espuma rígidas de poliuretano plásticamente deformable/forro interior del techo. Con ello se insertan agujas en la espuma/forro interior del techo acabado y así se mejora la permeabilidad al aire de la espuma/forro interior del techo y con ello también la insonorización. Este procedimiento tiene sin embargo el inconveniente de que es necesario un paso operacional adicional para la producción de las espumas rígidas de poliuretano absorbedoras del ruido.

Es objeto de la presente invención, por tanto, proporcionar un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables, que tengan una elevada permeabilidad al aire y con ello una notable insonorización, sin que sean necesarios otros pasos procedimentales, como punzonado.

El objeto conforme a la invención se resuelve mediante un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables, en el que se mezclan a) poliisocianatos orgánicos con b) compuestos polihidroxílicos, que contienen b1) polioxialquilenpoliol 2 a 4-funcional con un índice hidroxílico de 150 a 650 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70% y b2) polioxialquilenpoliol di- a trifuncional con un índice hidroxílico de 25 a 40 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70%, opcionalmente c) agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes, d) agentes espumantes, e) catalizadores y opcionalmente f) auxiliares y aditivos para dar una mezcla de reacción y esta mezcla de reacción se deja reaccionar hasta el final.

Las espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables conformes a la invención pueden deformarse plásticamente, preferentemente a temperaturas de la herramienta de 80 a 160 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 150 °C.

Como poliisocianatos orgánicos a) se emplean preferentemente los poliisocianatos aromáticos técnicamente accesibles, de manera especialmente preferente mezclas de difenilmetandiisocianatos (MDI) y polifenilpolimetilendiisocianatos, el llamado MDI bruto, más favorablemente con un contenido en MDI monomérico del 30 al 65% en peso, de manera especialmente preferente del 35 al 60% en peso y particularmente del 35 al 55% en peso.

Los poliisocianatos a) se pueden utilizar en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse transformando los poliisocianatos antes descritos (componente (a-1)) en exceso, por ejemplo, a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (componente (a-2)), para dar el prepolímero. Preferentemente se emplean a tal efecto los polioles descritos a continuación bajo b). Opcionalmente se pueden añadir a la reacción para dar el prepolímero de poliisocianato aún agentes de alargamiento de cadena (a-3). Como agentes de alargamiento de cadena (a-3) se pueden usar todos los alargadores de cadena descritos en lo sucesivo bajo c), Preferentemente se selecciona además la razón de poliisocianatos orgánicos (a-1) a polioles (a-2) y alargadores de cadena (a-3) de tal forma que el prepolímero de isocianato tenga un contenido de NCO del 10 al 28%, de manera especialmente preferente del 14 al 24%.

Apropiados como poliisocianato orgánico a) son también las modificaciones de MDI bruto conteniendo grupos isocianurato, Biuret, carbodiimida y/o preferentemente uretano. Aparte de esto puede resultar apropiado para ámbitos de aplicación particulares, añadir al MDI bruto concentraciones subordinadas, por ejemplo, hasta como máximo un 10% en peso, de mezclas de isómeros de tolulendiisocianato y/u opcionalmente 4,4'- y/o 2,4'-MDI modificado con grupos Biuret, carbodiimida y/o uretano.

Compuestos polihidroxílicos b) que contienen b1) polioxialquilenpoliol de 2 a 4-funcional con un índice hidroxílico de 150 a 650 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70% y b2) polioxialquilenpoliol di- a trifuncional con un índice hidroxílico de 25 a 40 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70%. Además, el compuesto polihidroxílico b1) contiene preferentemente por lo menos un 30% en peso, de manera especialmente preferente al menos un 50% en peso de óxido de etileno. El compuesto polihidroxílico b2) contiene preferentemente por lo menos un 50% en peso, de manera especialmente preferente al menos un 80% en peso de óxido de propileno.

Los polioxialquilenpolioles se obtienen por procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica de óxidos de alqueno con adición de por lo menos una molécula iniciadora, que contenga de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos combinados, en presencia de catalizadores. Como catalizadores se pueden

utilizar hidróxidos alcalinos, como los hidróxidos sódico o potásico o alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato sódico o potásico o isopropilato potásico o, en el caso de ácidos de Lewis de polimerización catiónicos, como pentacloruro de antimonio, eterato de borotri fluoruro o arcilla blanqueadora como catalizadores. Además, se pueden usar como catalizadores también los compuestos de cianuro metálico doble, los llamados catalizadores DMC.

- 5 Preferentemente se usan como óxidos de alquileo uno o varios compuestos con de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo, como tetrahidrofurano, óxido de 1,3- propileno, óxido de 1,2- y/o 2,3-butileno, opcionalmente solos o en forma de mezclas, y preferentemente óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno. Además, la mezcla de los óxidos de alquileo, así como la secuencia de su adición se seleccionan de tal forma que se obtenga una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70%. La proporción de grupos hidroxilo primarios se obtiene particularmente empleando óxido de etileno.

Como moléculas iniciadoras entran en consideración por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluoldiamina, naftilamina, etilendiamina, metilendianilina, 1,3,-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, así como otros alcoholes bi- o polivalentes o aminas mono- o polivalentes.

- 15 Además de los compuestos polihidroxílicos b1) y b2) citados se pueden utilizar también otros compuestos polihidroxílicos, como otros polieteroles, poliesteroles u otros compuestos reactivos en presencia de isocianato, como politolos o poliaminas. Preferentemente asciende la proporción en peso de los compuestos b1) y b2) en el peso total del componente b) a por lo menos un 50% en peso, de manera especialmente preferente por lo menos un 70% en peso y particularmente por lo menos el 80% en peso. Además, asciende la razón de compuestos polihidroxílicos b1) y b2) preferentemente a de 0,8: 1 a 1,5: 1.

- Como agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes c) se pueden usar sustancias con un peso molecular preferentemente menor de 500 g/mol, de manera especialmente preferente de 60 a 400 g/mol, presentando los alargadores de cadena dos átomos de hidrógeno reactivos en presencia de isocianatos y los reticulantes tres átomos de hidrógeno reactivos en presencia de isocianatos. Estos se pueden utilizar individualmente o preferentemente en forma de mezclas. Preferentemente se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares menores que 400, de manera especialmente preferente de 60 a 300 y particularmente de 60 a 150. Entran en consideración por ejemplo los dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con de 2 a 14, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dihidroxiciclohexan, Dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexan, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquileo de bajo peso molecular conteniendo grupos hidroxilo a base de óxidos de etileno y/o 1,2-propileno y los dioles y/o trioles ya nombrados como moléculas iniciadoras. De manera especialmente preferente se emplean como alargadores de cadena (c) dioles, particularmente dietilenglicol o dipropilenglicol.

- La proporción de agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes c) en el peso total de los componentes b) a f) asciende a, si existen, preferentemente del 1 al 60% en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 40% en peso y particularmente del 4 al 15% en peso.

- Como agente espumante d) se emplea preferentemente agente espumante conteniendo agua. Como agente espumante (d) se pueden utilizar además de agua aún compuestos de efecto químico y/o físico generalmente conocidos. Por agentes espumantes químicos se conocen los compuestos, que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por agentes espumantes físicos se conocen los compuestos, disueltos o emulsionados en las materias primas de la producción de poliuretano y que se evaporan bajo las condiciones de la formación del poliuretano. Además, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, flúor-cloro-hidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo, hidrocarburos (ciclo)alifáticos con de 4 a 8 átomos de carbono, o flúor-hidrocarburos, como Solkane®365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. En un modo de operación preferente se emplea como agente espumante d) agua como agente espumante exclusivo.

El contenido en agua asciende en un modo de operación preferente a del 1 al 10% en peso, preferentemente del 2 al 9% en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 7% en peso, relativo al peso total de los componentes (b) a (f).

- 50 A los catalizadores e) pertenecen los compuestos, que aceleran la reacción de los átomos de hidrógeno reactivos, particularmente compuestos polihidroxílicos conteniendo grupos hidroxilo b), así como el agente espumante químico con los poliisocianatos orgánicos a). Entran en consideración los compuestos metálicos orgánicos, preferentemente los compuestos orgánicos del estaño, como las sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etil-hexanoato 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, así como aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina dimetilbenzilamina, N-metilimidazol, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-

5 tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexilendiamina-1,6, pentametil-dietilentriammina, 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 como trietanolamina, tris-isopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Como catalizadores entran además en  
 10 consideración: tris-(dialquilamino)-s-hexahidrotiazinas, particularmente tris-(N,N-dimetilamino)-s-hexahidrotiazina, sales de tetraalquilamonio como por ejemplo formiato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propilo), N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propil)-2-etil-hexanoato, hidróxidos de tetraalquil-amonio como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos como hidróxido sódico, alcoholatos alcalinos como metilato sódico e isopropilato potásico, así como sales alcalinas o alcalino-térreas de ácidos grasos con de 1 a 20 átomos de C y opcionalmente grupos OH laterales. Por  
 15 ejemplo se pueden emplear aminas terciarias reactivas en presencia de isocianatos 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-hidroxietil)-imidazol, N-(2-aminopropil)-imidazol y/o los productos de transformación de etiléster de ácido acetoacético, polieterpolioles y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano descritos en la EP-A 0 629 607 como catalizador e).

Como auxiliares y aditivos f) se pueden utilizar estabilizadores de espuma, abridores de celdas, sustancias de superficie activa, retardadores de reacción, estabilizadores contra influencias de envejecimiento y meteorológicas, plastificantes, retardadores de llama, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas, pigmentos y colorantes, así como los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos corrientes conocidos.

20 Como estabilizadores de la espuma se usan preferentemente estabilizadores de la espuma basados en silicona. Además, pueden emplearse copolímeros de siloxano-polioxialquileno, organopolisiloxanos, alcoholes grasos etoxilados y alquilfenoles y ésteres de aceite de ricino y/o de ácido ricinoleico como estabilizadores de la espuma.

Como abridores de celdas actúan por ejemplo las parafinas, polibutadienos, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos.

25 Como estabilizadores contra influencias de envejecimiento y meteorológicas se emplean por lo general antioxidantes. Estos pueden ser por ejemplo fenoles estéricamente impedidos, estabilizadores HALS (del inglés hindered amine light stabilizer, aminas estéricamente impedidas estabilizadores de luz), triazinas, benzofenonas y benzotriazoles.

30 Como sustancias de superficie activa entran en consideración por ejemplo los compuestos, que sirven para el soporte de la homogeneización de los materiales de partida y garantizan una estabilidad de fase de los componentes polioliol durante periodos de tiempo más prolongados. Estas son opcionalmente también apropiadas para regular la estructura celular. Cabe citarse por ejemplo emulgentes, como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino, o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales alcalinas o amónicas de ácido dodecilbenzol- o dinaftilmetanodisulfónico y ácidos ricinolalcalinos o amónicos;  
 35 estabilizadores de espuma, como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino y/o de ácido ricinoleico, aceite de rojo Turquía y aceite de cacahuete y regulador celular, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora del efecto emulgente, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma sirven además los poliacrilatos oligoméricos con radicales polioxialquileno y fluoralcano como grupos laterales.

40 Las sustancias de superficie activa se utilizan habitualmente en concentraciones del 0,01 al 5% en peso, relativas al peso total de los compuestos polihidroxilo b).

Son agentes ignífugos apropiados por ejemplo fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)-etileno.

45 Aparte de los fosfatos sustituidos por halógeno ya indicados se pueden emplear también agentes ignífugos inorgánicos, como fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénio, polifosfato de amonio, grafito expandible y sulfato cálcico o derivados del ácido cianúrico, como por ejemplo, melamina o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo, polifosfato de amonio y melamina y/o grafito expandible  
 50 así como opcionalmente almidón para la ignifugación de las espumas rígidas de PU elaboradas conforme a la invención.

Como materiales de relleno, particularmente materiales de relleno de refuerzo, se pueden añadir los materiales de relleno, agentes de refuerzo y agentes de carga orgánicos e inorgánicos corrientes conocidos. En particular, cabe citar como ejemplos: materiales de relleno inorgánicos como, por ejemplo, minerales silíceos, por ejemplo, filosilicatos como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíbolos, crisotilo, zeolitas, talco; óxidos metálicos, como, por  
 55 ejemplo, caolín, óxidos de aluminio, silicato de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas como,

por ejemplo, tiza, espato pesado y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc, así como partículas de vidrio. Como materiales de relleno orgánicos entran en consideración, por ejemplo: hollín, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polioles de polioxialqueno modificados por polímeros.

5 Más descripciones sobre formas de uso y de acción de los auxiliares y aditivos antes mencionados, así como otros ejemplos se indican, por ejemplo, en el "Manual de los plásticos, vol. 7, poliuretanos", Editorial Carl Hanser, 3ª Edición 1993, capítulo 3.4.

10 Los poliisocianatos orgánicos a), compuestos polihidroxicos b), agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes c), agente espumante d), catalizadores e) y opcionalmente auxiliares y aditivos f) se hacen reaccionar preferentemente en concentraciones tales, que el índice de isocianato se encuentre en el rango de 80 a 150, preferentemente de 95 a 130, de manera especialmente preferente de 98 a 118.

Además, se entiende por índice de isocianato en el contexto de la presente invención la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato, multiplicada por 100. Por grupos reactivos con isocianato se entienden además todos los grupos reactivos con isocianato contenidos en la mezcla de reacción, incluyendo los agentes espumantes químicos, pero no el propio grupo isocianato.

15 Las espumas rígidas de poliuretano se fabrican preferentemente por el procedimiento one-shot en forma de grandes bloques de espuma en continuo en plantas de espuma en bloque o discontinuamente en herramientas de moldeo de espuma abiertas. Al utilizar una cámara de mezclado con varias boquillas de entrada, se pueden introducir los componentes de partida individualmente y mezclarse intensivamente en la cámara de mezclado. Se ha mostrado como especialmente favorable operar según el procedimiento de 2-componentes y como llamado componente A  
20 emplear una mezcla de la mezcla de los compuestos polihidroxicos b), agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes c), agente espumante d), catalizadores e) y opcionalmente auxiliares y aditivos f) y como llamado componente B los poliisocianatos orgánicos, opcionalmente modificados a). como los componentes A y B son muy estables al almacenamiento, se pueden transportar en esta forma de manera sencilla y necesitan antes del tratamiento sólo mezclarse intensivamente aún en las correspondientes concentraciones. La mezcla de los  
25 componentes estructurales a) a f) o de los componentes (A) y (B) puede realizarse con plantas de procesamiento de alta o baja presión.

30 Para la producción de las espumas rígidas de PU se mezclan los materiales de partida descritos, convenientemente en forma de los componentes A y B, a temperaturas de aproximadamente 15 a 60 °C, preferentemente de 20 a 40 °C y posteriormente se deja espumar la mezcla de reacción en herramientas de moldeo abiertas, opcionalmente templadas, o plantas continuas de espuma en bloque.

Las espumas rígidas de PU plásticamente deformables obtenidas poseen, en función de la cantidad empleada de agente espumante, más favorablemente densidades de 10 a 45 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 15 a 35 g/cm<sup>3</sup>. Los productos muestran simultáneamente una alta dureza y resistencia a la flexión y una muy buena resistencia a la hidrólisis.

35 A partir de los bloques de espuma rígida de PU obtenidos, se pueden cortar, si fuese necesario, bloques de espuma dimensionados correspondientemente a los cuerpos moldeados a fabricar y dividir estos en placas de espuma rígida de PU con un grosor de 4 a 50 mm, preferentemente de 6 a 30 mm y particularmente de 6 a 20 mm. Para esto son apropiados todos los dispositivos divisores técnicamente corrientes, usándose en la práctica preferentemente dispositivos divisores horizontales con cuchilla de cinta rotatoria.

40 Las placas de espuma rígida de PUR plásticamente deformables obtenidas se pueden recubrir por una o varias caras con pegamentos, por ejemplo, pegamentos de curado en húmedo a base de isocianato o adhesivos de fusión termoplásticos, y cubrirse posteriormente con materiales de refuerzo, de recubrimiento y/o de decoración.

Para la formación de los elementos sándwich se pueden utilizar procedimientos tradicionales, por ejemplo, el moldeo y endurecimiento en una herramienta calentada.

45 Las espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables conformes a la invención tienen notables propiedades de aislamiento acústico y sirven por tanto excelentemente para emplearlas como revestimiento interno de un automóvil, particularmente como forro interior del techo.

En base a los siguientes ejemplos deberían aclararse las ventajas de la invención.

Materiales de partida:

50 poliol A: polieterol con índice de OH 535 mgKOH/g, contenido de EO del 70%, un contenido en grupos OH primarios > 95% y una funcionalidad de 3

## ES 2 621 176 T3

poliol B: polieterol con índice de OH 28 mgKOH/g, contenido de PO del 84%, un contenido en grupos OH primarios del 79% y una funcionalidad de 2,7

poliol C: polieterol con índice de OH 555 mgKOH/g y un contenido en grupos OH primarios de 56%

5 poliol D: polieterol con índice de OH 30 mgKOH/g, contenido de PO del 81%, un contenido en grupos OH primarios del 68% y una funcionalidad de 2,2

poliol E: polieterol con índice de OH 570 mgKOH/ y un contenido en grupos OH primarios < 10%

poliol F: polieterol con índice de OH 160 mgKOH/g y un contenido en grupos OH primarios < 10%

Jeffcat ® DPA: catalizador amínico reactivo en presencia de isocianato de la empresa Huntsman

Irganox®HP 3560: antioxidante de la empresa Ciba Geigy

10 Tegostab®B 8409: estabilizador celular de la empresa Goldschmidt

Tegostab®B 8476: estabilizador celular de la empresa Goldschmidt

Lupranat ® M 20W: polímero-MDI con contenido en NCO 31,2

Lupranat ® MI: mezcla de 2,4'- y 4,4'-MDI con contenido en NCO de 33,2

Lupranat ® ME: 4,4'-MDI

15 Ejemplo (conforme a la invención):

Se fabricó la siguiente receta en una caja de 125 l:

Componente poliol:

44,8 TI. poliol A

31,6 TI. poliol B

20 10 TI. poliol C

4 TI. agua

6 TI. tripropilenglicol

2 TI. dipropilenglicol

0,4 TI. pasta negra

25 0,6 TI. Jeffcat DPA

0,6 TI. Tegostab B 8476

Componente iso:

60 TI. Lupranat ®M 20W

40 TI. Lupranat ® MI

30 Razón de mezcla (poli: iso): 100:157

Densidad de la espuma: 32,6 kg/m<sup>3</sup>

## ES 2 621 176 T3

La permeabilidad al aire del bloque de espuma se determina por medio de una medición de la presión dinámica. Para ello se sopla una corriente de aire definida sobre el bloque de espuma a través de un embudo adyacente al bloque de espuma y se mide la presión dinámica que se genera además. La espuma arriba descrita muestra además para un flujo de aire de 6 m<sup>3</sup>/h una presión dinámica de 38 mbar.

### 5 Ejemplo comparativo:

Se fabricó la siguiente receta en una caja de 125 l:

Componente polioli:

40,6 TI. polioli E

9,5 TI. polioli F

10 19 TI. polioli D

9,5 TI. polioli B

5,2 TI. polipropilenglicol 450

7,6 TI. 1,4-butanodiol

2,25 TI. glicerina

15 0,65 TI. Tegostab ® B 8409

0,1 TI. Tegostab®B 8476

0,95 TI. Irganox®HP 3560

0,4 TI. 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano (al 33,3% en dipropilenglicol)

4,15 TI. agua

20 Componente iso:

60 TI. Lupranat®M 20W

35 TI. Lupranat®MI

5 TI. Lupranat ®ME

razón de mezcla (poli: iso): 100:164

25 densidad de la espuma: 31,7 kg/m<sup>3</sup>

La permeabilidad al aire del bloque de espuma por medio de medición de la presión dinámica demostró, que ya a un flujo de aire de 0,6 m<sup>3</sup>/h se ajustó una presión dinámica de 40 mbar. Por consiguiente, esta espuma es claramente menos permeable al aire que el bloque en el ejemplo conforme a la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables, en que se mezclan
- a) poliisocianatos orgánicos con
- 5 b) compuestos polihidroxicos, conteniendo
- b1) polioxialquilenpoliol 2 a 4-funcional con un índice hidroxílico de 150 a 650 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70% y
  - b2) polioxialquilenpoliol di- a trifuncional con un índice hidroxílico de 25 a 40 y una proporción de grupos hidroxilo primarios de más del 70%
- 10 c) opcionalmente agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes,
- d) agente espumante,
  - e) catalizadores y opcionalmente
  - f) auxiliares y aditivos
- 15 para dar una mezcla de reacción y se deja reaccionar esta mezcla de reacción totalmente, alcanzando la proporción en peso de los compuestos (b1) y (b2) en el componente (b) al menos un 70% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos polihidroxicos b1) presentan un contenido en óxido de etileno de por lo menos un 30% en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los compuestos polihidroxicos b2) tienen un contenido en óxido de propileno de por lo menos un 50% en peso.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la razón de b1) a b2) es de 0,8: 1 a 1,5: 1.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como isocianatos orgánicos se usa una mezcla de difenilmetandiisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como agente de alargamiento de cadena y/o reticulante se emplea dipropilenglicol y/o tripropilenglicol.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como agente espumante se emplea agua.
8. Espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable, obtenible según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 9. Empleo de una espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable conforme a la reivindicación 7 para el revestimiento interno de un automóvil, particularmente como forro interior del techo.