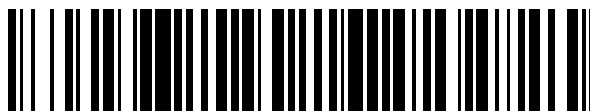


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 347 025**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2008 PCT/EP2008/050171**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2008 WO08084054**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2008 E 08701336 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **04.01.2017 EP 2111423**

54 Título: **Materiales de espuma dura de poliuretano**

30 Prioridad:

12.01.2007 EP 07100482

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

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SEIFERT, HOLGER;
KLASSEN, JOHANN;
DU RIEU, LOUIS;
WIEGMANN, WERNER y
MATZKE, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Materiales de espuma dura de poliuretano.

El objeto de la invención son materiales de espuma dura de poliuretano y su preparación.

5 Los materiales de espuma dura de poliuretano son conocidos desde hace mucho tiempo y han sido descritos en múltiples ocasiones. El empleo de los materiales de espuma dura de poliuretano se lleva a cabo preponderantemente para el aislamiento térmico, por ejemplo en aparatos de frío, en medios de transporte o en edificios así como para la fabricación de elementos de construcción, especialmente de elementos tipo sándwich.

10 Su obtención se lleva a cabo, de manera usual, por medio de la reacción de poliisocianatos, empleándose para ello, en la mayoría de las ocasiones, el difenilmetanodiisocianato (MDI) y, de manera especial, las mezclas constituidas por difenilmetanodiisocianato y por los polifenileno-polimetileno-poliisocianatos (MDI en bruto) homólogos superiores, con compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los grupos isocianato.

15 Un requisito esencial que se exige a los materiales de espuma dura de poliuretano consiste en la estabilidad dimensional. La estabilidad dimensional significa que la espuma no modifica su volumen después del endurecimiento, especialmente no se contrae. En el caso de los materiales de espuma dura se producen cavidades huecas en la espuma como consecuencia de la contracción así como desprendimientos de las capas de cobertura. En este caso el problema de la contracción se plantea especialmente en las piezas moldeadas de gran tamaño, para cuya solución no se ha dado ninguna indicación.

20 Por otra parte se ponen en el mercado cada vez en mayor medida espumas, que presentan una rápida capacidad de desmoldeo. Un tiempo de desmoldeo demasiado prolongado es especialmente perjudicial, en particular, para aquellas aplicaciones en las cuales sea empleada la espuma en capas relativamente gruesas, especialmente de 60 mm como mínimo.

25 Por lo tanto, la tarea de la invención consistía en proporcionar materiales de espuma dura de poliuretano, que presentasen buenas propiedades de transformación, especialmente un pequeño tiempo de desmoldeo, y buenas propiedades de uso, especialmente una buena estabilidad dimensional. En este caso, estas propiedades ventajosas deberían presentarse también con bajas densidades, de manera preferente con una densidad en bruto en el núcleo < 30 g/l. Por otra parte deberían corresponder a las exigencias del mercado relativas a los materiales de espuma de color claro.

30 En la publicación EP 0 294 110 se divulgan mezclas de polimetileno-polifenileno-poliisocianato que contienen desde 0 hasta un 20 % de MDI con 2 núcleos, desde un 40 hasta un 80 % de MDI con 3 núcleos, desde un 5 hasta un 25 % de MDI con 4 y con 5 núcleos y desde 0 hasta un 20 % de MDI con un número mayor de núcleos. Estos poliisocianatos son empleados para la fabricación de espumas duras de poliuretano.

De manera sorprendente, ha podido ser resuelta la tarea por medio del empleo de una mezcla, que está constituida por difenilmetanodiisocianatos y por polifenileno-polimetileno-poliisocianatos con una composición especial a título de componente isocianato en la fabricación de los materiales de espuma.

35 Por lo tanto, el objeto de la invención está constituido por aquellos materiales de espuma dura de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1.

Por otra parte, el objeto de la invención es un procedimiento para llevar a cabo la obtención de los materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 12.

40 De acuerdo con la invención, el componente isocianato a), que es empleado para llevar a cabo la obtención de los materiales de espuma dura de poliuretano, contiene menos de un 12 % en peso, de manera especialmente preferente menos de un 10 % en peso y, de manera especial, menos de un 8 % en peso, referido respectivamente al peso del componente a), de uretonimina. Los materiales de espuma fabricados con empleo de un componente isocianato a) de este tipo presentan una contracción especialmente reducida, una estabilidad dimensional especialmente buena y un color especialmente claro.

45 La determinación del contenido en uretonimina se lleva a cabo en este caso por medio de la oscilación de C=O a 1.740 cm⁻¹ por medio de la calibración con la 1,3-di-p-tolil-2-p-tolilimino-1,3-diazetidino-4-ona y se calcula por medio del peso molecular sobre la uretonimina del 4,4'-MDI según la fórmula (1),

$$\text{mg uretonimina} = \text{extinción como superficie} * 13,975 \quad (1).$$

50 De manera preferente el componente a) presenta un contenido en grupos finales NCO libres comprendido entre un 30 y un 33 % en peso.

El polifenileno-polimetileno-poliisocianato presenta, de manera usual, entre un 12 y un 18 % en peso de uretonimina. Este producto se prepara, de manera usual, por medio de la reacción, catalizada con ácidos, de anilina con formaldehído y la reacción de la mezcla obtenida constituida por difenilmetanodiamina MDA y polimetileno-polifenileno-poliamina con fosgeno para dar el MDI y a continuación elaboración y, en caso dado, separación parcial del MDI con 2 núcleos. En este caso se lleva a cabo la condensación con una relación entre anilina y formaldehído tal, que se establezca la relación deseada de los isómeros de los homólogos en el MDA. Después de la fosgenación es liberado por destilación de los productos acompañantes volátiles, así como de los productos secundarios, en la mayoría de los casos compuestos que contienen cloro. Para llevar a cabo el ajuste de la reactividad puede llevarse a cabo un tratamiento térmico final. Cuando este tratamiento térmico esté limitado a una medida mínima por medio de una destilación y de un tratamiento, resultará un MDI con un contenido en uretonimina de un 12 % en peso como máximo, de manera preferente menor que un 10 % en peso y, de manera especialmente preferente, menor que un 8 % en peso.

De la misma manera, en la etapa de destilación para llevar a cabo el ajuste del componente a1) tiene que limitarse a una medida mínima la sobrecarga térmica producida por la destilación y por el tratamiento, con objeto de alcanzar el contenido en uretonimina de un 12 % en peso como máximo, de manera preferente menor que un 10 % en peso y, de manera especialmente preferente, menor que un 8 % en peso.

En otra forma ventajosa de realización de la invención, los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los isocianatos contienen, como mínimo, un poliéteralcohol b1), que ha sido preparado por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre una amina aromática. El índice de hidroxilo de este poliéteralcohol se encuentra situado, de manera especial, en el intervalo comprendido entre 300 y 500 mg de KOH/g. De manera preferente, la tolulendiamina es empleada a título de amina aromática, que contiene, de manera especialmente preferente, hasta un 95 % en peso, como mínimo, del isómero orto, referido al peso de la tolulendiamina.

Por otra parte, los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los isocianatos contienen de manera preferente, al menos, un poliéteralcohol b2), que ha sido preparado por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre un azúcar, por ejemplo sobre sorbitol y/o sobre sacarosa, de manera especialmente preferente sobre sacarosa. El índice de hidroxilo de este poliéteralcohol se encuentra situado, de manera especial, en el intervalo comprendido entre 350 - 550 mg de KOH/g.

En otra forma de realización especialmente preferente de la invención, los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los isocianatos contienen, al menos, un poliéteralcohol b1) y, al menos, un poliéteralcohol b2). La relación en peso entre los polioles b1) y b2) se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 1 : 1 y 1 : 6.

Para llevar a cabo la obtención de los materiales de espuma dura de poliuretano se hacen reaccionar los poliisocianatos a) y los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato b) en cantidades tales, que el índice de isocianato se encuentre situado en un intervalo comprendido entre 100 y 220, de manera preferente en un intervalo comprendido entre 110 y 195.

Los materiales de espuma dura de poliuretano pueden ser fabricados de manera discontinua o de manera continua con ayuda de dispositivos mezcladores conocidos.

De manera usual, los materiales de espuma dura de poliuretano de conformidad con la invención son fabricados según el procedimiento de dos componentes. En este procedimiento son mezclados los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos frente a los grupos isocianato b), con los agentes protectores contra la llama, con los agentes propulsores, con los catalizadores así como con otros productos auxiliares y/o aditivos para formar el denominado componente polioliol y este componente polioliol se hace reaccionar con los poliisocianatos o con las mezclas constituidas por los poliisocianatos y, en caso dado, los agentes protectores contra la llama y los agentes propulsores, que se denomina también componente isocianato.

Los componentes de partida son mezclados en la mayoría de las ocasiones a una temperatura comprendida entre 15 y 35 °C, de manera preferente entre 20 y 30 °C. La mezcla de la reacción puede verterse en moldes de soporte cerrados con máquinas dosificadoras a alta presión o a baja presión. De conformidad con esta tecnología se fabrican elementos en forma de sándwich, por ejemplo de forma discontinua.

De manera sorprendente, los materiales de espuma dura de poliuretano de conformidad con la invención presentan una capacidad de desmoldeo muy buena. Los materiales de espuma son dimensionalmente estables y pueden ser aplicadas de una manera muy buena.

Con respecto a los restantes compuestos de partida, que son empleados para llevar a cabo la obtención de los materiales de espuma dura de poliuretano de conformidad con la invención, puede indicarse en detalle lo que sigue:

A título de compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato b), que pueden ser empleados además de los poliéteralcoholes b1) y b2) para el procedimiento de conformidad con la invención, son

- empleados, de manera especial, los poliéteralcoholes y/o los poliésteralcoholes con índices de OH situados en el intervalo comprendido entre 100 y 1.200 mg de KOH/g.
- 5 Los poliésteralcoholes empleados son obtenidos, en la mayoría de los casos, por medio de la condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con 2 hasta 12 átomos de carbono, preferentemente con 2 hasta 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido decanodicarboxílico, el ácido maleico, el ácido fumárico y, de manera preferente, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico y los ácidos naftalindicarboxílicos isómeros.
- 10 Los poliéteralcoholes empleados tienen, en la mayoría de los casos, una funcionalidad comprendida entre 2 y 8, de manera especial comprendida entre 3 y 8.
- De manera especial son empleados los poliéteralcoholes, que son preparados de conformidad con los procedimientos conocidos, por ejemplo por medio de una polimerización aniónica de los óxidos de alquileo en presencia de catalizadores, de manera preferente de hidróxidos alcalinos y/o de aminas.
- 15 A título de óxidos de alquileo son empleados en la mayoría de los casos el óxido de etileno y/o el óxido de propileno, de manera preferente es empleado el óxido de 1,2-propileno puro.
- A título de moléculas de iniciación son empleados de manera especial los compuestos con, al menos, 3, de manera preferente con 4 hasta 8 grupos hidroxilo o con, al menos, dos grupos amino primarios en la molécula.
- 20 A título de moléculas de iniciación con, al menos, 3, de manera preferente con 4 hasta 8 grupos hidroxilo en la molécula son empleados, de manera preferente, el trimetilolpropano, la glicerina, el pentaeritritol, los compuestos sacáricos tales como, por ejemplo, la glucosa, el sorbitol, el manitol y la sacarosa, los fenoles polivalentes, los resoles tales como, por ejemplo, los productos de condensación oligómeros constituidos por fenol y formaldehído y los condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como la melamina.
- 25 A título de moléculas de iniciación con, al menos, dos grupos amino primarios en la molécula son empleadas, de manera preferente, las diaminas y/o las poliaminas aromáticas, por ejemplo la fenilendiamina, la 2,3-toluilendiamina, la 2,4-toluilendiamina, la 3,4-toluilendiamina y la 2,6-toluilendiamina y el 4,4'-diaminodifenilmetano, el 2,4'-diaminodifenilmetano y el 2,2'-diaminodifenilmetano así como las diaminas y las poliaminas alifáticas, tal como la etilendiamina.
- 30 Los poliéteralcoholes tienen una funcionalidad preferentemente comprendida entre 3 y 8 y tienen índices de hidroxilo preferentemente comprendidos entre 100 mg de KOH/g hasta 1.200 mg de KOH/g y, de manera especial, comprendidos entre 240 mg de KOH/g hasta 570 mg de KOH/g. De la misma manera, pueden ser empleados además los polioles, especialmente los poliéteralcoholes con un índice de hidroxilo comprendido entre 100 y 250 mg de KOH/g y con una funcionalidad comprendida entre 2,5 y 4. De este modo pueden ajustarse las propiedades de los materiales de espuma.
- 35 A los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato (A) pertenecen también los prolongadores de cadenas y los reticulantes, que son empleados concomitantemente en caso dado. Para llevar a cabo la modificación de las propiedades mecánicas puede revelarse ventajoso el aporte de agentes prolongadores de cadenas difuncionales, agentes reticulantes trifuncionales y de funcionalidad superior o, en caso dado, incluso mezclas de los mismos. Como agentes prolongadores de cadenas y/o como agentes reticulantes son empleados, de manera preferente, las alcanolaminas y, de manera especial, los dioles y/o los trioles con pesos moleculares menores que
- 40 400, de manera preferente comprendidos entre 60 a 300.
- Los agentes prolongadores de cadenas, los agentes reticulantes o las mezclas de los mismos son empleados de manera conveniente en una cantidad comprendida entre un 1 y un 20 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 2 y un 10 % en peso, referido al componente b).
- 45 Otras indicaciones relativas a los poliéteralcoholes y a los poliésteralcoholes empleados así como a su obtención se encuentran, por ejemplo, en el manual Kunststoffhandbuch, tomo 7 "Polyurethane", publicado por Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, 3ª edición, 1993.
- 50 A título de agentes propulsores c) puede ser empleado el agua, que reacciona con los grupos isocianato con disociación de dióxido de carbono. En combinación con el agua, o en lugar de la misma, pueden ser empleados también los denominados agentes propulsores físicos. En este caso se trata de compuestos inertes frente a los componentes de partida, que en la mayoría de los casos son líquidos a la temperatura ambiente y que se evaporan bajo las condiciones de la reacción del uretano. De manera preferente, el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de los 50 °C. A los agentes propulsores físicos pertenecen también aquellos compuestos que son gaseosos a la temperatura ambiente y que son incorporados bajo presión en los componentes de partida o bien

son disueltos en los mismos, por ejemplo el dióxido de carbono, los alcanos y los flúoralcanos de bajo punto de ebullición o los flúoralquenos.

5 Estos compuestos son elegidos, en la mayoría de los casos, entre el grupo que contiene los alcanos y/o los cicloalcanos con, al menos, 4 átomos de carbono, los dialquiléteres, los ésteres, las cetonas, los acetales, los flúoralcanos o los flúoralquenos con 1 hasta 8 átomos de carbono, y los tetraalquilsilanos con 1 hasta 3 átomos de carbono en la cadena alquilo, especialmente el tetrametilsilano.

10 A título de ejemplo puede citarse el propano, el n-butano, el isobutano y el ciclobutano, el n-pentano, el isopentano y el ciclohexano, el dimetiléter, el metiléter, el metilbutiléter, el éster de metilo del ácido fórmico, la acetona, así como los flúoralcanos que pueden ser degradados en la troposfera y que, por lo tanto, no son nocivos para la capa de ozono tales como el trifluórometano, el difluórometano, el 1,1,1,3,3-pentafluorbutano, el 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, el 1,1,1,2-tetrafluoretano, el difluoretano y el heptafluorpropano. De manera especialmente preferente son empleados el ciclopentano y/o el n-pentano. Los agentes propulsores físicos citados pueden ser empleados solos o en combinaciones arbitrarias entre sí.

15 A título de catalizadores son empleados, de manera especial, aquellos compuestos que aceleren en gran medida la reacción de los grupos isocianato con los grupos que son reactivos con los grupos isocianato. Tales catalizadores son las aminas fuertemente básicas tales como, por ejemplo, las aminas alifáticas terciarias, los imidazoles, las amidinas así como las alcanolaminas.

20 Los compuestos b) con, al menos, dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los isocianatos y los poliisocianatos a) se hacen reaccionar para llevar a cabo la obtención de los materiales de espuma dura de poliuretano en cantidades tales, que el índice de isocianato se encuentre situado en un intervalo comprendido entre 100 y 220, de manera preferente entre 110 y 195.

25 Cuando deban ser incorporados grupos isocianurato en el material de espuma dura, se requerirán catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato son empleados de manera usual los carboxilatos metálicos, especialmente el acetato de potasio y sus soluciones. En la obtención de tales espumas, que se denominan también espumas de poliuretano-poliisocianurato, se lleva a cabo la reacción de los componentes (A) y (B) usualmente con un índice comprendido entre 160 y 450.

30 De manera usual, los materiales de espuma dura de PUR de conformidad con la invención son preparados según el procedimiento de dos componentes. En este procedimiento se mezclan los compuestos que tienen, al menos, dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a los grupos isocianato (A), con los agentes protectores contra la llama, con los agentes propulsores, con los catalizadores así como con otros productos auxiliares y/o aditivos para formar el denominado componente polioliol y éste se hace reaccionar con los poliisocianatos o con las mezclas constituidas por los poliisocianatos y, en caso dado, los agentes protectores contra la llama y los agentes propulsores, que se denomina también componente isocianato.

35 Los componentes de partida se mezclan en la mayoría de los casos a una temperatura comprendida entre 15 y 35 °C, de manera preferente comprendida entre 20 y 30 °C. La mezcla de la reacción puede verse en moldes de soporte cerrados con máquinas dosificadoras a alta presión o a baja presión. De conformidad con esta tecnología se fabrican por ejemplo elementos de tipo sándwich de manera discontinua.

Los materiales de espuma dura de poliuretano pueden ser fabricados de manera discontinua o de manera continua con ayuda de los dispositivos mezcladores conocidos.

40 De manera sorprendente, los materiales de espuma, que son preparados de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, presentan una buena aptitud al desmoldeo. Los materiales de espuma son dimensionalmente estables y pueden ser aplicados de una manera muy buena.

45 Los materiales de espuma dura de poliuretano, preparados de acuerdo con el procedimiento de conformidad con la invención, presentan una densidad menor que 38 g/l cuando se utilice de manera exclusiva agua como agente propulsor. Con ocasión del empleo concomitante de agentes propulsores físicos, la densidad de los materiales de espuma dura de poliuretano se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 28 y 33 g/l.

De manera sorprendente, no se presenta ningún tipo de contracción en el caso de los materiales de espuma dura de poliuretano de conformidad con la invención incluso con estas bajas densidades.

50 La invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

1.1 Obtención del componente polioliol 1:

5 Se preparó un componente polioliol por mezcla a partir de 520 g de un poliéterpolioliol a base de sacarosa, de glicerina y de óxido de propileno con un peso molecular medio de 640 g/mol, de 250 g de un poliéteralcohol a base de TDA vecinal, de óxido de etileno y de óxido de propileno con un peso molecular medio de 575 g/mol, de 160 g de un poliéteralcohol a base de TDA vecinal, de óxido de etileno y de óxido de propileno con un peso molecular medio de 1.400 g/mol, de 20 g de un estabilizante de la espuma, de 16,5 g de Polycat 8, 6,5 g de Polycat 5, 3,5 g de Polycat 41, de 24 g de agua y de 14 g de ciclopentano.

1.2 Obtención del componente polioliol 2:

10 Se preparó un componente polioliol por mezcla a partir de 520 g de un poliéteralcohol a base de sacarosa, de glicerina y de óxido de propileno con un peso molecular medio de 640 g/mol, de 250 g de un poliéteralcohol a base de TDA vecinal, de óxido de etileno y de óxido de propileno con un peso molecular medio de 575 g/mol, de 160 g de un poliéteralcohol a base de TDA vecinal, de óxido de etileno y de óxido de propileno con un peso molecular medio de 1.400 g/mol, de 20 g de un estabilizante de la espuma, de 16,5 g de Polycat 8, 6,5 g de Polycat 5, 3,5 g de Polycat 41, de 24 g de agua y de 17 g de ciclopentano.

1.3 Obtención de la espuma dura de PU (no corresponde a la invención)

15 Se mezcló el polifenileno-polimetileno-poliisocianato (nombre comercial: Lupranat® M20S) con un contenido en MDI monómero del 39 %, 29 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con tres anillos aromáticos, 12 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cuatro anillos aromáticos, 20 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cinco o con más anillos aromáticos, con un contenido en NCO del 31,2 % en peso, con una viscosidad de 252 mPa·s a 25 °C y con un contenido en uretonimina del 14 %, con el componente polioliol 1 en la relación de polioliol : isocianato = 100 : 121 con una máquina dosificadora a alta presión. Esta mezcla se inyectó en un molde de lanza (2.000 x 200 x 50 mm) o en un molde de caja (700 x 400 x 90 mm).

20

Se obtuvo una espuma dura de PU, que pudo caracterizarse de la manera siguiente:

Tiempo de fraguado: 41 segundos

Densidad en bruto: 35 g/l

25 Espesor en desmoldeo al cabo de 4 minutos con un exceso de carga de un 15 %: 93 mm

Factor de fluidez: 1,38

Conductibilidad térmica a 23 °C: 19,0 mW/mK

Estabilidad dimensional según la norma DIN EN 1604/13165 (etapa 12): realizada

a 70 °C, humedad relativa del aire 90 %; longitud: 0 %, anchura: 0,85 %, altura: 0,35 %

30 a -20 °C: longitud: -0,05 %, anchura: 0 %, altura: -0,1 %

1.4 Obtención de la espuma dura de PU (de conformidad con la invención)

35 Se mezcló polifenileno-polimetileno-poliisocianato con un contenido en MDI monómero del 33 %, 25 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con tres anillos aromáticos, 10 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cuatro anillos aromáticos, 32 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cinco o con más anillos aromáticos, con un contenido en NCO del 31,5 % en peso, con una viscosidad de 355 mPa·s a 25 °C y con un contenido en uretonimina del 9 % con el componente polioliol 1 en la relación polioliol : isocianato = 100 : 123 con una máquina dosificadora a alta presión. Esta mezcla se inyectó en un molde de lanza (2.000 x 200 x 50 mm) o en un molde de caja (700 x 400 x 90 mm).

Se obtuvo una espuma dura de PU, que puede caracterizarse de la manera siguiente:

40 Tiempo de fraguado: 40 segundos

Densidad en bruto: 29 g/l

Espesor al desmoldeo al cabo de 4 minutos con un exceso de carga del 15 %: 92,2 mm

Factor de fluidez: 1,40

Conductibilidad térmica a 23 °C: 18,7 mW/mK

45 Estabilidad dimensional según la norma DIN EN 1604/13165 (etapa 12): realizada

ES 2 347 025 T5

a 70 °C, humedad relativa del aire 90 %; longitud: 0,2 %, anchura: 0,9 %, altura: 1,1 %

a -20 °C: longitud: 0 %, anchura: 0,1 %, altura: 0,1 %

REIVINDICACIONES

- 1.- Materiales de espuma dura de poliuretano, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de
- 5 a) poliisocianatos con
 b) compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los isocianatos en presencia de
 c) agentes propulsores,
- caracterizados porque como poliisocianato a) se emplea una mezcla constituida por difenilmetanodiisocianato y por polifenileno-polimetileno-poliisocianatos, que contiene
- 10 a1) desde un 30 hasta un 35 % en peso de difenilmetanodiisocianato,
 a2) desde un 21 hasta un 28 % en peso polifenileno-polimetileno-poliisocianato con tres anillos aromáticos,
 a3) desde un 8 hasta un 13 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cuatro anillos aromáticos,
 a4) desde un 24 hasta un 41 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cinco o con más anillos aromáticos,
- 15 en la cual los % en peso de los componentes a1) hasta a4) se refieren al peso total de los componentes a1) hasta a4) y se completan hasta el 100 % en peso, y el componente a) contienen menos de 12 % en peso, respecto del componente a), de uretonimina.
- 2.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente a) contiene menos de un 10 % en peso, referido al peso del componente a), de uretonimina.
- 3.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente a) contiene menos de un 8 % en peso, referido al peso del componente a), de uretonimina.
- 20 4.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente a) presenta un contenido en grupos extremos NCO libres, comprendido entre un 30 y un 33 % en peso.
- 5.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque contienen grupos isocianurato.
- 25 6.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente b) contiene como mínimo un poliéteralcohol b1), que ha sido obtenido por adición de óxidos de alquileo sobre una amina aromática.
- 7.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 6, caracterizados porque el poliéteralcohol b1) ha sido preparado por adición de óxidos de alquileo sobre toluilendiamina.
- 30 8.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 7, caracterizados porque la toluilendiamina contiene como mínimo un 95 % en peso del isómero orto, referido al peso de la toluilendiamina.
- 9.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente b) contiene como mínimo un poliéteralcohol b2), que ha sido preparado por adición de óxidos de alquileo sobre un azúcar.
- 35 10.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 9, caracterizados porque el poliéteralcohol b2) ha sido preparado por medio de la adición de óxidos de alquileo sobre la sacarosa.
- 11.- Materiales de espuma dura de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el componente b) contiene como mínimo un poliéteralcohol b1) y un poliéteralcohol b2).
- 12.- Procedimiento para la obtención de materiales de espuma dura de poliuretano, por medio de la reacción de
- 40 a) poliisocianatos con
 b) compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los isocianatos en presencia de
 c) agentes propulsores,

ES 2 347 025 T5

caracterizado porque como poliisocianato a) se emplea una mezcla constituida por difenilmetanodiisocianato y por polifenileno-polimetileno-poliisocianatos, que contiene

- a1) desde un 30 hasta un 35 % en peso de difenilmetanodiisocianato,
- a2) desde un 21 hasta un 28 % en peso polifenileno-polimetileno-poliisocianato con tres anillos aromáticos,
- 5 a3) desde un 8 hasta un 13 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cuatro anillos aromáticos,
- a4) desde un 24 hasta un 41 % en peso de polifenileno-polimetileno-poliisocianato con cinco o con más anillos aromáticos,

10 en la cual los % en peso de los componentes a1) hasta a4) se refieren al peso total de los componentes a1) hasta a4) y se completan hasta el 100 % en peso y el componente a) contiene menos de 12 % en peso, respecto del peso del componente a), de uretonimina.