



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 569**

51 Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793910 .8**

96 Fecha de presentación : **29.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1940899**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para preparar un material de poliisocianurato-poliuretano.**

30 Prioridad: **13.10.2005 EP 05109530**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2009

73 Titular/es: **HUNTSMAN INTERNATIONAL L.L.C.**
500 Huntsman Way
Salt Lake City, Utah 84108, US

72 Inventor/es: **Bleys, Gerhard Jozef;**
Huygens, Eric;
Roekaerts, Stijn;
Vandervesse, Marc y
Verbeke, Hans Godelieve Guido

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

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

Procedimiento para preparar un material de poliisocianurato-poliuretano.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de poliisocianurato-poliuretano.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de poliisocianurato-poliuretano usando un poliéter poliol que tiene un alto contenido en oxietileno y un poliisocianato que tiene un alto contenido en diisocianato de difenilmetano (MDI).

La preparación de materiales de poliuretano que tienen un contenido en bloque duro alto y bajo a partir de polioles que tienen un alto contenido en oxietileno, poliisocianatos que comprenden al menos el 85% en peso de 4,4'-MDI o una variante del mismo y agua se ha dado a conocer en los documentos WO 02/06370 y WO 98/00450. Los materiales producidos son elastómeros de poliuretano. Además, se ha dado a conocer en el documento EP 608626 la producción de espumas de poliuretano con memoria de forma haciendo reaccionar un poliisocianato que comprende una alta cantidad de 4,4'-MDI y un poliol con un alto contenido en oxietileno con agua. El documento WO 02/10249 da a conocer un procedimiento para preparar un material de poliuretano que tiene un alto contenido en bloque duro haciendo reaccionar un MDI, un poliol que tiene un alto contenido en oxietileno y un agente de reticulación/extendedor de cadena.

Estas menciones no dan a conocer un procedimiento para producir un material de poliisocianurato-poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato y un poliol a un alto índice de NCO y en presencia de un catalizador de trimerización.

Como tales, se han descrito ampliamente procedimientos para producir materiales de poliisocianurato-poliuretano, haciendo reaccionar poliisocianatos y polioles a un alto índice en presencia de un catalizador de trimerización. Véanse, por ejemplo, los documentos EP 922063 y WO 00/29459, WO 02/00752, EP 1173495, EP 745627, EP 587317, US 4247656, US 4129697, DE 10145458, US 4661533, US 4424288, US 4126742, GB 1433642 y EP 1428848.

El documento WO 05/072188 da a conocer un material compuesto de matriz polimérica que puede comprender opcionalmente poliisocianurato formado mediante la reacción de un poli o diisocianato monomérico u oligomérico con agua.

El documento WO 04/111101 da a conocer materiales de poliisocianurato-poliuretano preparados a partir de ciertos poliisocianatos a base de MDI y ciertos polioles que tienen un alto contenido en oxietileno. Los materiales se preparan a un índice de isocianato de 150 a 1500.

Se sabe que los materiales producidos a un índice superior tienen a mostrar una fragilidad superior que restringe su idoneidad en la práctica. De manera sorprendente, ahora se ha encontrado que las buenas propiedades de materiales de poliisocianurato que se han producido a un alto índice pueden conservarse mientras que no se deteriora (aumenta) su fragilidad cuando se usan poliéter polioles que tienen un alto contenido en oxietileno.

La invención permite la producción de materiales que tienen un alto módulo, una alta resistencia a impactos, a la temperatura y a la inflamabilidad, un corto tiempo de desmoldeo y una alta resistencia en verde. El reblandecimiento del material tiene lugar a una temperatura superior. En particular, los materiales pueden producirse ventajosamente según el procedimiento de moldeo por inyección y reacción (RIM) o el procedimiento de colada.

Además, el procedimiento es adecuado para producir materiales reforzados usando cargas como partículas orgánicas, minerales y nanopartículas como partículas de negro de carbón, nanopartículas de arcilla y silicatos, BaSO₄, CaCO₃ y óxidos metálicos y/o fibras como fibras de vidrio, fibras naturales como fibras de lino, cáñamo y sisal, fibras sintéticas como poli(tereftalatos de etileno), poliamidas, poliaramidas (KevlarTM) y fibras de carbono. Tales materiales presentan una buena estabilidad térmica.

Todavía adicionalmente, los componentes usados para producir los materiales pueden procesarse fácilmente y presentan excelentes características de curado que permiten cortos tiempos de desmoldeo.

Todavía adicionalmente, inmediatamente tras su preparación, los materiales obtenidos muestran niveles inferiores de grupos NCO residuales en análisis con infrarrojos en comparación con materiales producidos a partir de altas cantidades de polioles que tienen un alto nivel de grupos oxipropileno al mismo índice de NCO y contenido en bloque duro. Los materiales según la presente invención conservan buenas propiedades de impacto y baja fragilidad.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un material de poliisocianurato-poliuretano, procedimiento que comprende hacer reaccionar un poliisocianato y una composición reactiva con isocianato en el que la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato de 1600 a 100.000 y en presencia de un catalizador de trimerización, en el que el poliisocianato comprende a) el 75-100% en peso de diisocianato de difenilmetano que comprende al menos el 40%, preferiblemente al menos el 60% y lo más preferiblemente al menos el 85% en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y/o una variante de dicho diisocianato de difenilmetano, variante que es líquida a 25°C y que tiene un índice de NCO de al menos el 20% en peso (poliisocianato a), y b) el 25-0% en peso de otro poliisocianato (poliisocianato b), calculándose la cantidad de poliisocianato a) y poliisocianato b) con respecto a la cantidad total de este poliisocianato a) y poliisocianato b), y en el que la composición reactiva con isocianato comprende a)

el 80-100% en peso de un poliéter poliol que tiene una funcionalidad nominal promedio de 2-6, un peso equivalente promedio de 1100-5000, un contenido en oxietileno (EO) del 65-100% en peso, y b) el 20-0% en peso de uno o más de otros compuestos reactivos con isocianato, calculándose la cantidad de poliol a) y compuesto b) con respecto a la cantidad total de este poliol a) y compuesto b), y en el que el contenido en bloque duro es de al menos el 50%.

En el contexto de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

1) índice de isocianato o índice de NCO o índice:

la razón de grupos NCO con respecto a átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en una formulación, facilitada como porcentaje:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{hidrógeno/activo}]} (\%)$$

En otras palabras, el índice de NCO expresa el porcentaje de isocianato usado realmente en una formulación con respecto a la cantidad de isocianato requerida teóricamente para reaccionar con la cantidad de hidrógeno reactivo con isocianato usada en una formulación.

Debe observarse que el índice de isocianato tal como se usa en el presente documento se considera desde el punto de vista del procedimiento de polimerización real preparando el material que implica el componente de isocianato y los componentes reactivos con isocianato. Cualquier grupo isocianato consumido en una etapa preliminar para producir poliisocianatos modificados (incluyendo tales derivados de isocianatos denominados en la técnica prepolímeros) o cualquier hidrógeno activo consumido en una etapa preliminar (por ejemplo, que ha reaccionado con el isocianato para producir poliaminas o polioles modificados) no se tienen en cuenta en el cálculo del índice de isocianato. Sólo se tienen en cuenta los grupos isocianato libres y los hidrógenos reactivos con isocianato libres (incluyendo los del agua, si se usa) presentes en la fase de polimerización real.

2) La expresión “átomos de hidrógeno reactivos con isocianato” tal como se usa en el presente documento para el fin de calcular el índice de isocianato se refiere al total de átomos de hidrógeno activos en grupos hidroxilo y amina presentes en las composiciones reactivas; esto significa que para el fin de calcular el índice de isocianato en el procedimiento de polimerización real, se considera que un grupo hidroxilo comprende un hidrógeno reactivo, se considera que un grupo amina primaria comprende un hidrógeno reactivo y se considera que una molécula de agua comprende dos hidrógenos activos.

3) Sistema de reacción: una combinación de componentes en la que los poliisocianatos se mantienen en uno o más recipientes separados de los componentes reactivos con isocianato.

4) La expresión “material de poliisocianurato-poliuretano” tal como se usa en el presente documento se refiere a productos celulares o no celulares obtenidos haciendo reaccionar los poliisocianatos y las composiciones reactivas con isocianato mencionados en presencia de catalizadores de trimerización a un alto índice, usando opcionalmente agentes espumantes, y en particular incluye productos celulares obtenidos con agua como agente espumante reactivo (implicando una reacción de agua con grupos isocianato que proporciona enlaces urea y dióxido de carbono y que produce espumas de poliurea-poliisocianurato-poliuretano).

5) La expresión “funcionalidad hidroxilo nominal promedio” (o resumiendo “funcionalidad”) se usa en el presente documento para indicar la funcionalidad promedio en número (número de grupos hidroxilo por molécula) del poliol o la composición de poliol suponiendo que ésta es la funcionalidad promedio en número (número de átomos de hidrógeno activos por molécula) del/de los iniciador(es) usado(s) en su preparación aunque en la práctica a menudo será algo menor debido a alguna insaturación terminal.

6) La palabra “promedio” se refiere al promedio en número a menos que se indique lo contrario.

7) La expresión “contenido en bloque duro” se refiere a 100 x la razón de la cantidad (en pbw (partes en peso)) de poliisocianato + materiales reactivos con isocianato que tienen un peso molecular de 500 o menos (en el que los polioles que tienen un peso molecular de más de 500 incorporados en los poliisocianatos no se tienen en cuenta) con respecto a la cantidad (en pbw) de todo el poliisocianato + todos los materiales reactivos con isocianato usados.

Preferiblemente, el poliisocianato a) se selecciona de 1) un diisocianato de difenilmetano que comprende al menos el 40%, preferiblemente al menos el 60% y lo más preferiblemente al menos el 85% en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4'-MDI) y las siguientes variantes preferidas de tal diisocianato de difenilmetano; 2) una variante modificada con carbodiimida y/o uretonimina del poliisocianato 1), teniendo la variante un índice de NCO del 20% en peso o más; 3) una variante modificada con uretano del poliisocianato 1), teniendo la variante un índice de NCO del 20% en peso o más y siendo el producto de reacción de un exceso de poliisocianato 1) y de un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal promedio de 2-4 y un peso molecular promedio de como máximo 1000; 4) un prepolímero que tiene un índice de NCO del 20% en peso o más y que es el producto de reacción de un exceso de cualquiera de los poliisocianatos 1-3) mencionados anteriormente y de un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo

nominal promedio de 2-6, un peso molecular promedio de 2000-12000 y preferiblemente un índice de hidroxilo de 15 a 60 mg de KOH/g, y 5) mezclas de cualquiera de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Se prefieren los poliisocianatos 1) y 2) y mezclas de los mismos como poliisocianato a).

El poliisocianato 1) comprende al menos el 40% en peso de 4,4'-MDI. Tales poliisocianatos se conocen en la técnica e incluyen 4,4'-MDI puro y mezclas isoméricas de 4,4'-MDI y hasta el 60% en peso de 2,4'-MDI y 2,2'-MDI. Debe observarse que la cantidad de 2,2'-MDI en las mezclas isoméricas está más bien a un nivel de impurezas y en general no superará el 2% en peso, siendo el resto 4,4'-MDI y 2,4'-MDI. Se conocen en la técnica poliisocianatos como estos y están comercialmente disponibles; por ejemplo Suprasec™ MPR de Huntsman Polyurethanes, que es una empresa de Huntsman International LLC (que posee la marca comercial Suprasec).

Las variantes modificadas con carbodiimida y/o uretonimina del poliisocianato 1) anterior también se conocen en la técnica y están comercialmente disponibles; por ejemplo Suprasec 2020, de Huntsman Polyurethanes.

Las variantes modificadas con uretano del poliisocianato 1) anterior también se conocen en la técnica, véase por ejemplo The ICI Polyurethanes Book de G. Woods 1990, 2ª edición, páginas 32-35. Los prepolímeros mencionados anteriormente del poliisocianato 1) que tienen un índice de NCO del 20% en peso o más también se conocen en la técnica. Preferiblemente, el polioliol usado para producir estos prepolímeros se selecciona de poliéster polioles y poliéter polioles y especialmente de polioxietilen-polioxipropilen-polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo nominal promedio de 2-4, un peso molecular promedio de 2500-8000 y preferiblemente un índice de hidroxilo de 15-60 mg de KOH/g y preferiblemente o bien un contenido en oxietileno del 5-25% en peso, oxietileno que preferiblemente está en el extremo de las cadenas de polímero, o bien un contenido en oxietileno del 50-90% en peso, oxietileno que preferiblemente está distribuido al azar a lo largo de las cadenas de polímero.

Pueden usarse igualmente mezclas de los poliisocianatos mencionados anteriormente, véase por ejemplo The ICI Polyurethanes Book de G. Woods 1990, 2ª edición páginas 32-35. Un ejemplo de un poliisocianato comercialmente disponible de este tipo es Suprasec 2021 de Huntsman Polyurethanes.

El otro poliisocianato b) puede elegirse de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y, preferiblemente, aromáticos, tales como diisocianato de tolueno en forma de sus isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas de los mismos y mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad isocianato superior a 2 conocidos en la técnica como MDI polimérico o "bruto" (poliisocianatos de polimetilen-polifenileno). Pueden usarse igualmente mezclas de diisocianato de tolueno y poliisocianatos de polimetilen-polifenileno.

Cuando se usan poliisocianatos que tienen una funcionalidad NCO de más de 2, la cantidad de tal poliisocianato usado es tal que la funcionalidad NCO promedio del poliisocianato total usado en la presente invención es como máximo de 2,2, preferiblemente.

El poliéter polioliol a) que tiene un alto contenido en EO se selecciona de aquellos que tienen un contenido en EO del 65-100 y preferiblemente del 65-90% en peso calculado con respecto al peso del poliéter polioliol. Estos poliéter polioles pueden contener otros grupos oxialquilenos como grupos oxipropileno y/u oxibutileno. Estos polioles tienen una funcionalidad nominal promedio de 2-6 y más preferiblemente de 2-4, un peso equivalente promedio de 1100-5000 y preferiblemente de 1100-4000. Si el polioliol contiene grupos oxietileno y otro grupo oxialquilenos como oxipropileno, el polioliol puede tener una distribución al azar de los grupos oxialquilenos, una distribución de copolímero de bloque o una combinación de las mismas. Pueden usarse mezclas de polioles. Preferiblemente, se usan en una cantidad del 90-100% en peso.

Los otros compuestos b) reactivos con isocianato, que pueden usarse en una cantidad del 0-20% en peso y preferiblemente del 0-10% en peso, calculada con respecto a la cantidad de polioliol a) y este compuesto b), pueden seleccionarse de extendedores de cadena, agentes de reticulación, poliéter poliaminas, polioles diferentes del polioliol a) y agua.

Los extendedores de cadena reactivos con isocianato, que tienen 2 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, pueden seleccionarse de aminas, aminoalcoholes y polioles; preferiblemente se usan polioles. Además, los extendedores de cadena pueden ser aromáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y alifáticos; preferiblemente se usan los alifáticos. Los extendedores de cadena tienen preferiblemente un peso equivalente promedio inferior a 150. Los más preferidos son dioles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y dioles aromáticos y productos propoxilados y/o etoxilados de los mismos. Los agentes de reticulación son compuestos reactivos con isocianato que contienen 3-8 átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y, preferiblemente, que tienen un peso equivalente promedio inferior a 150. Ejemplos de tales agentes de reticulación son glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, trietanolamina, polioxietilen-polioles que tienen una funcionalidad nominal promedio de 3-8 y un peso equivalente promedio inferior a 150 como glicerol etoxilado, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa y sorbitol que tienen dicho peso equivalente, y poliéter-triaminas que tienen dicho peso equivalente.

Pueden seleccionarse poliéter-poliaminas de polioxipropilen-poliaminas, polioxietilen-poliaminas y polioxipropilen-polioxietilen-poliaminas, que tienen preferiblemente un peso equivalente de 150-3000 (peso molecular promedio en número dividido entre el número de grupos amina en el extremo de las cadenas de polímero). Tales poliéter-poliaminas se conocen en la técnica. Ejemplos son Jeffamina^R ED2003 y T5000 que pueden obtenerse de Huntsman.

Todavía adicionalmente, los otros compuestos reactivos con isocianato pueden seleccionarse de polioles que son poliésteres, poliesteramidas, politioéteres, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas, polisiloxanos o poliéteres (diferentes del poliol a)). Los poliéster polioles que pueden usarse incluyen productos de reacción terminados en hidroxilo de alcoholes dihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol o ciclohexanodimetanol o mezclas de tales alcoholes dihidroxilados, y ácidos dicarboxílicos o sus derivados de formación de ésteres, por ejemplo ácidos succínico, glutárico y adípico o sus ésteres dimetilícos, ácido sebácico, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico o tereftalato de dimetilo o mezclas de los mismos. Los politioéter polioles que pueden usarse incluyen productos obtenidos condensando tiodiglicol o bien solo o bien con otros glicoles, óxidos de alquileño, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, aminoalcoholes o ácidos aminocarboxílicos. Los policarbonato-polioles que pueden usarse incluyen productos obtenidos haciendo reaccionar dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, o con fosgeno. Los poliacetal-polioles que pueden usarse incluyen los preparados haciendo reaccionar glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol o hexanodiol con formaldehído. También pueden prepararse poliacetales adecuados polimerizando acetales cíclicos. Los poliolefina-polioles adecuados incluyen homo y copolímeros de butadieno terminados en hidroxilo y los polisiloxano-polioles adecuados incluyen polidimetilsiloxano-dioles.

Los poliéter polioles diferentes del poliol a) tienen un contenido en EO inferior al 65% en peso y preferiblemente tienen un peso equivalente promedio de 150-4000 y más preferiblemente de 150-2500 y preferiblemente tienen una funcionalidad promedio de 2-4. Tales polioles incluyen polioxietilen-polioxipropilen-polioles, en los que las unidades de oxietileno y oxipropileno están distribuidas al azar, en forma de bloque o una combinación de las mismas, y polioxipropilen-polioles. Tales polioles se conocen ampliamente. Un ejemplo es Daltocel® F428 que puede obtenerse de Huntsman.

También pueden usarse mezclas de los otros compuestos reactivos con isocianato mencionados anteriormente. Preferiblemente, los otros compuestos reactivos con isocianato son polioles seleccionados de los preferidos anteriores.

Los polioles pueden comprender dispersiones o disoluciones de polímeros de adición o condensación en polioles de los tipos descritos anteriormente. Tales polioles modificados, denominados a menudo "polioles poliméricos" se han descrito completamente en la técnica anterior e incluyen productos obtenidos mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo, por ejemplo estireno y/o acrilonitrilo, en los poliéter polioles anteriores, o mediante la reacción *in situ* entre un poliisocianato y un compuesto amino y/o hidroxifuncional, tal como trietanolamina, en el poliol anterior. Los polioxialquilen-polioles que contienen desde el 1 hasta el 50% de polímero dispersado son particularmente útiles. Se prefieren tamaños de partícula del polímero dispersado inferiores a 50 micras.

Todavía adicionalmente, pueden usarse los siguientes componentes adicionales: catalizadores que potencian la formación de enlaces uretano como catalizadores de estaño como octoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, catalizadores de amina terciaria como trietilendiamina e imidazoles como dimetilimidazol y otros catalizadores como ésteres de maleato y ésteres de acetato; tensioactivos; estabilizadores de la espuma como copolímeros de siloxano-oxialquilen; agentes ignífugos; supresores de humo; estabilizadores UV; colorantes, inhibidores microbianos; cargas orgánicas e inorgánicas, modificadores de impacto, plastificantes y agentes internos de liberación del molde. Pueden usarse agentes externos de liberación del molde adicionales en el procedimiento según la presente invención.

Puede usarse cualquier compuesto que catalice la reacción de trimerización del isocianato (formación de isocianurato) como catalizador de trimerización en el procedimiento según la presente invención, tales como aminas terciarias, triazinas y lo más preferiblemente catalizadores de trimerización de sales metálicas.

Ejemplos de catalizadores de trimerización de sales metálicas adecuados son sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos orgánicos. Metales alcalinos preferidos son potasio y sodio, y ácidos carboxílicos preferidos son ácido acético y ácido 2-etilhexanoico. Los catalizadores de trimerización de sales metálicas más preferidos son acetato de potasio (comercialmente disponible como Polycat 46 de Air Products y catalizador LB de Huntsman Polyurethanes) y 2-etilhexanoato de potasio (comercialmente disponible como Dabco K15 de Air Products). Pueden usarse dos o más catalizadores de trimerización de sales metálicas diferentes en el procedimiento de la presente invención.

El catalizador de trimerización de sales metálicas se usa generalmente en una cantidad de hasta el 5% en peso basado en la composición reactiva con isocianato, preferiblemente del 0,001 al 3% en peso. Puede ocurrir que el poliol usado en el procedimiento según la presente invención contenga todavía sal metálica de su preparación que puede usarse entonces como catalizador de trimerización o como parte del catalizador de trimerización.

El material de poliuretano puede ser un material sólido o expansión (microcelular). Se obtienen materiales microcelulares llevando a cabo la reacción en presencia de un agente de expansión, como hidrocarburos, hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, gases como N₂ y CO₂, y agua. Lo más preferiblemente, se usa agua como agente de expansión. La cantidad de agente de expansión dependerá de la densidad deseada. La cantidad de agua será inferior al 5, preferiblemente inferior al 3 y lo más preferiblemente inferior al 1% en peso; calculado con respecto al peso de la composición reactiva con isocianato. Al calcular la cantidad de los otros compuestos b) reactivos con isocianato, se incluye esta cantidad de agua. También puede lograrse la reducción de la densidad mediante la incorporación de microesferas expandidas o expansibles como Expancel® o microperlas huecas o mediante la incorporación de sales de descomposición como azodicarbonamida.

ES 2 327 569 T3

La reacción para preparar el material se lleva a cabo a un índice de NCO de 1600-100.000 y preferiblemente de 1700-50.000.

El contenido en bloque duro es al menos del 50% y preferiblemente del 55-90%.

La densidad de los materiales es preferiblemente superior a 100 kg/m³.

Los materiales se producen preferiblemente en un molde. El procedimiento puede llevarse a cabo en cualquier tipo de molde conocido en la técnica. Ejemplos de tales moldes son los moldes usados comercialmente para producir partes de zapatos como botas de fútbol y botas de esquí y patinaje, partes de automóviles, como reposabrazos, paneles de puertas y bandejas traseras. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un molde cerrado. Los componentes usados para producir el material se alimentan en el molde a una temperatura de desde temperatura ambiente hasta 90°C, manteniéndose el molde a una temperatura de desde temperatura ambiente hasta 150°C durante el procedimiento. El tiempo de desmoldeo es relativamente corto a pesar del hecho de que preferiblemente no se usan compuestos reactivos con isocianato, que contienen grupos amina reactivos; dependiendo de la cantidad de catalizador, los tiempos de desmoldeo pueden ser inferiores a 10 minutos, preferiblemente inferiores a 5 minutos, más preferiblemente inferiores a 3 minutos y lo más preferiblemente inferiores a 1 minuto.

El procedimiento de desmoldeo puede llevarse a cabo según el procedimiento de moldeo por inyección y reacción (RIM) y el procedimiento de moldeo por colada. El procedimiento también puede llevarse a cabo según el procedimiento RRIM (RIM reforzado) y SRIM (RIM estructural) y el procedimiento de moldeo por transferencia de resina. Alternativamente, pueden usarse procedimientos de extrusión así como procedimientos de pulverización.

En general, los componentes reactivos con isocianato y catalizadores pueden mezclarse previamente, opcionalmente junto con los componentes opcionales, antes de ponerse en contacto con el poliisocianato.

Los materiales según la invención son particularmente adecuados para su uso en aplicaciones en las que son deseables materiales con alta dureza, no frágiles, con alta resistencia a impactos y baja densidad, como botas de esquí y suelas de botas de fútbol, y partes de automóviles como paneles de puertas, bandejas traseras, parasoles y materiales compuestos estructurales o reforzados como espumas sintéticas y/o expandidas, para fines de aislamiento incluyendo aislamiento de cañerías especialmente para uso submarino y para fines de aislamiento térmico y de construcción.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1 - 3

Se distribuyeron Suprasec 2015* y Daltocel F555** en un molde (máquina de distribución Comet 2020 de Krauss Maffei, máquina de pistón a alta presión, su rendimiento era de 300 g/s). El molde era un molde de acero que tenía unas dimensiones de 30x60x0,5 cm y estaba montado en una prensa Battenfeld.

La temperatura de los productos químicos y del molde era de 35 y 85°C, respectivamente. Antes de su uso, se trató el molde con agente de liberación del molde Acmos 35-5015. El tiempo de desmoldeo fue de 60 segundos. Las cantidades (en partes en peso) usadas y las propiedades físicas de las partes de poliisocianurato-poliuretano se facilitan en la tabla a continuación.

* Suprasec 2015, que puede obtenerse de Huntsman y que es un poliisocianato según la presente invención. Suprasec 2015 tiene un índice de NCO del 27,4% en peso. Suprasec es una marca comercial de Huntsman.

** Un polioxietilen-polioxipropilen-poliol que tiene una funcionalidad nominal promedio de 3, un peso equivalente de 2000 y un contenido en EO del 75% en peso. Al polioli, se le añadió el 0,4% en peso de catalizador LB de Huntsman.

Ejemplo	1	2	3
Suprasec 2015	60	70	75
Daltocel F555 (incluyendo catalizador)	40	30	25
Contenido en bloque duro, %	60	70	75
Módulo de flexibilidad (MPa), ISO 14125	860	1700	2200
Resistencia a impactos IZOD sin muesca (kJ/m), ISO 180	74	59	30
Índice	1968	3061	3936

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un material de poliisocianurato-poliuretano, procedimiento que comprende hacer
 5 reaccionar un poliisocianato y una composición reactiva con isocianato, en el que la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato de 1600 a 100.000 y en presencia de un catalizador de trimerización, en el que el poliisocianato comprende a) el 75-100% en peso de diisocianato de difenilmetano que comprende al menos el 40% en peso de 4,4'-
 10 diisocianato de difenilmetano y/o una variante de dicho diisocianato de difenilmetano, variante que es líquida a 25°C y que tiene un índice de NCO de al menos el 20% en peso (poliisocianato a), y b) el 25-0% en peso de otro poliisocianato (poliisocianato b), calculándose la cantidad de poliisocianato a) y poliisocianato b) con respecto a la cantidad total de este poliisocianato a) y poliisocianato b), y en el que la composición reactiva con isocianato comprende a) el 80-100%
 15 en peso de un poliéter poliol que tiene una funcionalidad nominal promedio de 2-6, un peso equivalente promedio de 1100-5000 y un contenido en oxietileno (EO) del 65-100% en peso, y b) el 20-0% en peso de uno o más de otros compuestos reactivos con isocianato, calculándose la cantidad de poliol a) y compuesto b) con respecto a la cantidad total de este poliol a) y compuesto b), y en el que el contenido en bloque duro es de al menos el 50%.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el peso equivalente es de 1100-4000 y el índice es de 1700-50.000.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, en el que el contenido en oxietileno es del 65-90% en peso, la
 20 cantidad de poliol a) es del 90-100% en peso y la cantidad de compuesto b) es del 0-10% en peso.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que el material tiene una densidad de más de 100 kg/m³.

25 5. Material que puede obtenerse según el procedimiento de las reivindicaciones 1-4.

30

35

40

45

50

55

60

65