



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 746**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06121149 .6**
96 Fecha de presentación : **22.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1903072**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Artículo de espuma de poliuretano de tipo piel integral.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.01.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.01.2010

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Blottazzi, Maurizio**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

ES 2 331 746 T3

DESCRIPCIÓN

Artículo de espuma de poliuretano de tipo piel integral.

5 Esta invención se refiere a nuevos artículos basados en espumas de poliuretanos tipo piel integral y a métodos para fabricar dichos artículos.

Se sabe que las espumas de poliuretanos pueden formarse en un molde cerrado, tal que el compuesto resultante tenga un interior espumado y una capa piel integral más compacta. Las espumas tipo piel integral de este tipo pueden
10 usarse en una variedad de áreas diferentes, que incluyen adornos interiores de automoción.

El documento GB 1300476 describe un método para producir una espuma de poliuretano tipo piel integral formada a partir de un poliisocianato polímero, un poliéter-poliol y un agente de extensión de la cadena tipo carbamato. La espuma se usa para partes acolchadas, apoyabrazos y pulsadores de claxon en automóviles.

15 El documento US3694530 describe un método para producir una espuma de poliuretano tipo piel integral que tiene una baja densidad, la cual es adecuada para la producción de adornos para la decoración del interior de los automóviles, tales como paneles para puertas, viseras solares y acolchados elevados.

20 El documento US5451612 describe poliuretanos tipo piel integral formados usando una fuente de carbonato o bicarbonato como agente de expansión. Normalmente, los poliuretanos se usan para fabricar productos tales como apoyabrazos y tableros de instrumentos.

Estos poliuretanos tipo piel integral se usan típicamente en la producción de piezas que esencialmente tengan el mismo espesor o dureza por toda la pieza. Estos poliuretanos no son adecuados para la producción en una única operación de moldeo de una pieza que tenga regiones de espesores marcadamente diferentes, porque las propiedades de flujo de los reaccionantes tras la inyección no permiten el flujo a través del molde antes de que se forme el poliuretano.

30 Cuando se requieren piezas de diferentes espesores, particularmente en la industria de la automoción, la pieza está típicamente formada de una cubierta de plástico, fabricada de PVC o de una poliolefina termoplástica (TPO), a la que se añaden por técnicas de espumación interna una o más secciones de espuma flexible de poliuretano para adherirlas a la cubierta y proporcionar a la pieza una sensación "suave al tacto".

35 La desventaja de este método es que requiere varias etapas de procesamiento diferentes para producir las diferentes capas. Otra desventaja es que las diferentes capas se fabrican típicamente de diferentes materiales polímeros, lo cual provoca problemas cuando llega el momento de reciclar la pieza.

Es deseable proporcionar un precursor de una espuma que sea capaz de ser conformado en un molde cerrado en una espuma de poliuretano con capas de piel integral que tengan diferentes espesores y durezas y que también tengan
40 suficiente durabilidad.

El documento EP915922 describe un método para producir una espuma de poliuretano tipo piel integral usando un aducto tipo carbamato formado poniendo en contacto dióxido de carbono con una alcanolamina. Los artículos fabricados usando esta técnica a partir de las espumas de poliuretanos en los ejemplos del documento EP915922 son
45 volantes. Estos volantes tienen una dureza uniforme, más que diferentes durezas. La dureza del volante es típicamente demasiado alta para usar en paneles laterales y tableros de instrumentos en vehículos.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:
50

a) al menos un poliisocianato;

b) al menos un polioliol; y

55 c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y

en el que la sección de espuma de poliuretano comprende al menos dos porciones, teniendo la primera porción una primera dureza superficial y teniendo la segunda porción una segunda dureza superficial diferente, en el que la primera porción tiene una dureza Asker C de menos que 60. Preferiblemente, la segunda porción tiene una dureza Asker C de más que 60. Más preferiblemente, la primera porción tiene una dureza Asker C de menos que 55 y aún más preferiblemente menos que 50. Se prefiere que la segunda porción tenga una dureza Asker C de más que 65 y más preferiblemente mayor que 70.

65 La dureza Asker C se mide según la norma ASTM 2240. La medida de la dureza Asker es más adecuada para la medida de la dureza de polímeros blandos que la dureza Shore A usada más comúnmente. Los valores de dureza Shore A se han medido según la norma DIN53505.

ES 2 331 746 T3

Los artículos según la presente invención son ventajosos porque en algunas porciones son blandos al tacto. Las medidas de la dureza Asker C usan una superficie redondeada en el instrumento de medida, y por tanto proporcionan un índice de la “dureza por indentación” de un polímero blando.

- 5 Se prefiere que la primera porción de la espuma de poliuretano sea al menos 25 por ciento del volumen de la espuma, preferiblemente al menos 35 por ciento del volumen de la espuma. Preferiblemente, la segunda porción de la espuma de poliuretano es al menos 10 por ciento del volumen de la espuma y más preferiblemente al menos 25 por ciento del volumen de la espuma.
- 10 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- a) al menos un poliisocianato;
 - 15 b) al menos un polioli; y
 - c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y
- 20 en el que la sección de espuma de poliuretano comprende una primera porción que tiene un primer espesor y una segunda porción que tiene un segundo espesor diferente, en el que la primera porción tiene una densidad media de menos que 500 g/L a lo largo de la totalidad del primer espesor y la segunda porción tiene una densidad media de más que 600 g/L a lo largo de la totalidad del segundo espesor. La densidad se mide según la norma DIN53479-76.
- 25 En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- 30 a) al menos un poliisocianato;
 - b) al menos un polioli; y
 - c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y
- 35 en el que la sección de espuma de poliuretano comprende al menos dos porciones, teniendo la primera porción un primer espesor y teniendo la segunda porción un segundo espesor diferente, en el que la primera porción tiene un espesor de más que 15 mm y la segunda porción tiene un espesor de menos que 2 mm.
- 40 En un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- 45 a) al menos un poliisocianato;
 - b) al menos un polioli; y
 - c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y
- 50 en el que la sección de espuma de poliuretano comprende al menos dos porciones, teniendo la primera porción una primera dureza superficial y teniendo la segunda porción una segunda dureza superficial, en el que la primera dureza superficial es sustancialmente diferente de la segunda dureza superficial. Preferiblemente, la dureza superficial de la primera porción difiere de la dureza superficial de la segunda porción por una medida de la dureza Asker C de al menos 10, y más preferiblemente al menos 15.
- 55 En realizaciones preferidas, la espuma de poliuretano tiene las características de más que uno del primer al cuarto aspecto de la invención.
- 60 Según la presente solicitud, una porción tiene sustancialmente la misma dureza, densidad y/o espesor en la totalidad de la porción. Por “sustancialmente la misma”, se quiere decir que todas las medidas de una de la dureza, densidad y espesor están dentro de un 10 por ciento una de otra, preferiblemente dentro de un 5 por ciento y más preferiblemente dentro de un 2 por ciento.
- 65 La presente invención puede usarse en la producción de diferentes tipos de artículos, por ejemplo aplicaciones para partes interiores del automóvil, tales como paneles para puertas, paneles laterales, consolas, pilares, bandejas portaobjetos para tres y cinco puertas y tableros de instrumentos, así como aplicaciones diferentes del automóvil tales como muebles, incluyendo sillas.

ES 2 331 746 T3

El artículo es típicamente uno que sustancialmente está en la forma de un panel, en el que está conformado tal que el tamaño del artículo en una dimensión es significativamente menor que en las otras dimensiones. En la presente memoria, a esta dimensión más pequeña se la denomina como el espesor. No se pretende que la palabra “panel” deba limitarse a un objeto esencialmente plano. El panel también puede ser uno que tenga secciones diferentes, cada una de las cuales tiene una dimensión mucho más pequeña que las otras dos. Esta dimensión no es necesariamente la misma para cada sección. Por ejemplo, cuando el artículo es una silla, el asiento y el respaldo de la silla pueden conformarse en una única operación de moldeo, formando el asiento una sección y el respaldo otra sección. En este caso, el espesor es desde la parte superior a la inferior del asiento y desde la parte frontal a la trasera de la silla.

Preferiblemente, el artículo comprende adicionalmente al menos uno de un sustrato rígido y un revestimiento dentro del molde.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un artículo que tiene una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral, en el que la sección de espuma tiene regiones con diferentes grados de dureza, formándose la sección de espuma de poliuretano tipo piel integral inyectando una mezcla de reacción en una única etapa de inyección en una cavidad cerrada de un molde, en el que la mezcla de reacción comprende:

a) al menos un poliisocianato;

b) al menos un polioliol; y

c) al menos un agente de expansión tipo carbamato;

en el que la cavidad del molde tiene regiones de diferente espesor tal que la sección de espuma tiene regiones de diferente dureza correspondientes a dichas regiones de diferente espesor.

Se prefiere que una de las regiones resultantes de diferente dureza tenga una dureza Asker C de menos que 60, y más preferiblemente menor que 55. Convenientemente, otra región tiene una dureza Asker C de más que 60, y preferiblemente mayor que 65. Se prefiere además que la dureza de una región difiera de la dureza de otra región por una medida Asker C de al menos 10, y más preferiblemente al menos 15.

El método comprende preferiblemente una etapa adicional de proporcionar al menos un revestimiento dentro del molde sobre la superficie interior del molde antes de la inyección de la mezcla de reacción.

El método también comprende preferiblemente la etapa adicional de proporcionar un sustrato rígido. Un sustrato adecuado puede incluir cualquier material de suficiente rigidez para proporcionar la rigidez deseada al producto. El experto será consciente de cómo proporcionar un sustrato rígido para una espuma. El sustrato rígido puede insertarse en el molde antes de formar la sección de espuma, o puede unirse a la sección de espuma después de la formación. La formulación basada en poliuretanos de la presente invención es particularmente flexible en relación con el sustrato rígido que puede usarse. Un sustrato particularmente adecuado es un sustrato de poliuretano de baja moldeoado por inyección-reacción de reforzados, ya que puede reciclarse en combinación con la espuma de poliuretano en una única etapa.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición basada en poliuretanos, en la que la mezcla de reacción comprende un agente de expansión tipo carbamato, agua, un catalizador y un agente de extensión de la cadena. Las composiciones basadas en poliuretanos de este tipo son útiles para producir artículos según la presente invención.

Previamente, no se ha considerado posible producir piezas de espumas de poliuretanos tipo piel integral usando una única etapa de inyección, en las que la pieza tiene regiones de diferente dureza. La diferencia en la dureza, y también en la densidad de una pieza, son causadas por diferencias en el espesor de la cavidad del molde, y por lo tanto del molde resultante. Típicamente, cuando una formulación estándar de espuma de poliuretano se inyecta en una cavidad de un molde que tenga diferentes espesores, se producen problemas cuando la mezcla de reacción fluye desde una pieza estrecha del molde a una pieza ancha o viceversa. El cambio en el espesor da lugar a turbulencia en la mezcla de reacción, y por lo tanto a la producción de burbujas de aire sobre la superficie del molde. Esto da lugar a imperfecciones sobre la superficie de la pieza resultante, la cual no es entonces adecuada para usar.

Además, debido a los cambios del espesor del molde, es comúnmente difícil inyectar la mezcla de reacción por todo el molde antes de que la formulación de poliuretano limite el flujo. Con el fin de conseguir una inyección completa por todo el molde sería necesario un equipo de inyección a alta presión. De nuevo, esto aumenta la turbulencia en la mezcla de reacción dando lugar a la formación de burbujas sobre la superficie de la pieza.

Ahora se ha encontrado que cuando se usa un agente de expansión tipo carbamato, es posible formar en una única operación de moldeo piezas espumadas que tengan diferentes espesores, y por lo tanto diferentes durezas, mientras que al mismo tiempo tengan excelentes propiedades superficiales. El uso del agente de expansión tipo carbamato también permite que se use un tiempo de inyección más lento, y por lo tanto elimina el requisito de una maquinaria cara para inyectar la mezcla de reacción.

ES 2 331 746 T3

La ventaja de ser capaces de producir piezas de diferente dureza en una única operación de moldeo es una reducción del número de etapas requeridas para producir, por ejemplo, un panel de puertas para un coche. La reducción del número de etapas de procesamiento tiene un ahorro de costes significativo ya que las piezas pueden producirse más rápidamente y se requieren menos conjuntos separados de aparatos de moldeo.

Cualquier aducto tipo carbamato que libere dióxido de carbono durante el procedimiento de reacción de la espuma de poliuretano es adecuado. Preferiblemente, el aducto tipo carbamato a usar es el producto de reacción de una amina y dióxido de carbono. Los aductos tipo carbamato adecuados incluyen los descritos en los documentos EP915922, US6346559, US6326412, DE10000494 y US5760098.

Particularmente, se prefiere que el aducto tipo carbamato tenga una temperatura de descomposición térmica de al menos 60°C, preferiblemente al menos 75°C, y hasta aproximadamente 130°C. Una temperatura de descomposición menor que esta temperatura no es práctica con respecto a la manipulación del aducto. Los agentes de expansión con una temperatura de descomposición mayor que ésta tienen un valor limitado cuando se prepara un polímero tipo poliuretano ya que la exotermicidad de la reacción encontrada durante la preparación del polímero y que se usa para efectuar la descomposición del aducto puede no ser mucho mayor que 130°C.

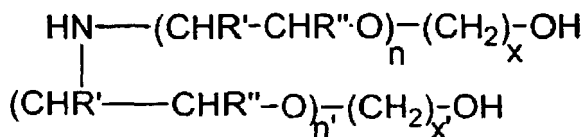
La composición preferiblemente comprende, basada en el peso total combinado de componentes (a) y (b), el componente (a) en una cantidad de 5 a 95 por ciento en peso, y el componente (b) en una cantidad de 95 a 5 por ciento en peso. Ventajosamente, el agente de expansión tipo carbamato está presente en una cantidad de preferiblemente 2,5 a 8,5, más preferiblemente de 3,5 a 7,5, y aún más preferiblemente en una cantidad de 4,5 a 5,5 por ciento en peso.

En una realización preferida, el aducto tipo carbamato puede obtenerse poniendo en contacto dióxido de carbono con una alcanolamina en la que la alcanolamina es una sustancia que contiene uno o dos restos éter por molécula. El uso de tal una alcanolamina proporciona: en primer lugar, aductos que son líquidos a temperatura ambiente; en segundo lugar, aductos que tienen una viscosidad conveniente para la fabricación de un polímero tipo poliuretano; y en tercer lugar, aductos que son capaces de liberar una cantidad muy efectiva de dióxido de carbono.

La alcanolamina puede ser una amina secundaria pero preferiblemente es una amina primaria. Las aminas primarias exhiben una mayor reactividad con respecto a la formación del carbamato. Cuando la alcanolamina es una amina primaria se caracteriza por la siguiente fórmula general:



y cuando la alcanolamina es una amina secundaria se caracteriza por la siguiente fórmula general:



en la que, independientemente, R' es hidrógeno, metilo o etilo; R'' es hidrógeno, metilo o etilo; el número entero n o n' es 1 ó 2 con la condición de que la suma de n y n' sea menor que 3; y el número entero x o x' es un número entero de 1 a 4. Ejemplo de alcanolamina adecuada y preferida es la amina primaria 2-(2-aminoetoxi)etano ó 2-(2-(2-aminoetoxi)etoxi)etanol.

El componente del medio líquido de la composición anteriormente mencionada puede ser una sustancia aprótica o preferiblemente prótica que sea un líquido a temperatura ambiente. Mediante la expresión "temperatura ambiente" en general se entiende la temperatura ambiente, que es 25°C. Ejemplo de sustancias próticas incluyen un líquido diol o triol o especialmente un diol o triol polioxiálquilenado que incluye sustancias tipo (polioxi)etileno, (polioxi)propileno, o (polioxi)butileno. Ventajosamente, para tener en cuenta el valor de uso final, las sustancias tipo diol o triol corresponden a reaccionantes comúnmente usados en la fabricación de polímeros tipo poliuretanos. En la presente invención, se encuentra que son notablemente de valor como medio prótico los trioles y especialmente los dioles de (polioxi)etileno, (polioxi)propileno o (polioxi)butileno de bajo peso molecular. Mediante la expresión bajo peso molecular se entiende sustancias que tienen un peso molecular de ventajosamente menos que 1000, preferiblemente menos que 600, y más preferiblemente 400 ó menos. Las sustancias adecuadas para usar como el medio prótico incluyen etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanoglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, incluyendo como sustancias preferidas etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,2- ó 1,3- ó 1,4-butanodiol. También son adecuados como medio prótico los aductos de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno de las sustancias anteriormente mencionadas que tienen un peso molecular de menos que 1000.

ES 2 331 746 T3

Un aducto tipo carbamato preferido se prepara poniendo en contacto, ventajosamente dentro de un medio no acuoso, dióxido de carbono con una alcanolamina como se describió anteriormente. El medio líquido no acuoso es como se describió anteriormente. Mediante la expresión "no acuoso" se quiere decir que esencialmente no hay agua presente. En el caso de que el medio tenga un contenido residual de agua, éste no debe exceder de 0,5 por ciento en peso y preferiblemente debe ser menor que 0,2 por ciento en peso. La alcanolamina y el medio están ventajosamente presentes en una relación en partes en peso de 5:95 a 95:5. La alcanolamina está preferiblemente presente en una relación de 15:85 a 85:15, más preferiblemente de 25:75 a 75:25, y aún más preferiblemente de 45:55 a 55:45. Si la cantidad de alcanolamina presente supera esta proporción la viscosidad del producto carbamato resultante puede llegar a ser inconvenientemente alta. Se ha encontrado que preparando el carbamato en la presencia de un medio prótico ayuda a aumentar la conversión de la alcanolamina conduciendo a un mayor rendimiento de carbamato.

El procedimiento de poner en contacto el dióxido de carbono con la alcanolamina se lleva preferiblemente a cabo a esencialmente temperatura y presión ambientales introduciéndose el dióxido de carbono a un caudal controlado en una cantidad suficiente para obtener una conversión de la alcanolamina sustancialmente completa en carbamato. En general, la formación de carbamato es una reacción exotérmica; La extensión del aumento de temperatura está limitada por el caudal controlado de adición de dióxido de carbono y el enfriamiento opcional del depósito de reacción. Aunque es muy conveniente usar dióxido de carbono gaseoso a temperatura y presión ambientales, también se espera que pueda usarse dióxido de carbono licuado si están disponibles reactores de alta presión adecuados. Independientemente de la fuente, ventajosamente el contenido de agua del dióxido de carbono no excede de 0,2, y preferiblemente no excede de 0,1 por ciento en peso.

El componente tipo poliol según la presente invención es convenientemente al menos un poliéster-poliol o un poliéter-poliol. Además, se prefiere usar un poliéter-poliol, más preferiblemente uno que tenga un promedio de grupos hidroxilo/molécula de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3; y un peso equivalente medio de hidroxilo de 500 a 5000, preferiblemente de 1000 a 4000.

El poliol tiene preferiblemente un índice de hidroxilo de 25 a 40, más preferiblemente de 25 a 35, y mucho más preferiblemente de 25 a 30. Opcional y ventajosamente, tal poliéter-poliol también puede tener un contenido de grupos hidroxilo primarios de al menos 50, preferiblemente de al menos 75, y más preferiblemente de al menos 85 por ciento basado en el contenido total de grupos hidroxilo del poliol. Típicamente, tales poliéter-polios pueden obtenerse por reacción de un iniciador que contiene hidrógenos activos con una cantidad de uno o más óxidos de alquileo para dar un producto de la naturaleza de los grupos hidroxilo y el peso equivalente de hidroxilo deseados. En general, tales óxidos de alquileo son óxidos de alquileo de C_{2-4} e incluyen óxido de 1,4-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de propileno y óxido de etileno, preferiblemente óxido de propileno y óxido de etileno. Ejemplos de iniciadores que contienen hidrógenos activos adecuados son polioles, aductos poliéter de polioles, poliaminas y otros compuestos que tienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos por molécula, tales como los descritos en la patente de EE.UU. 4.500.422.

Los iniciadores preferidos para usar en la preparación de poliéter-polios adecuados para emplear en el procedimiento de preparar el elastómero de poliuretano incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, α -metilglucósido, alquileo de C_{2-8} -diaminas tales como, por ejemplo, etilenodiamina y hexametilenodiamina, y sus mezclas. Especialmente preferidos son los iniciadores tipo glicol o los aductos alcoxilados de tales glicoles y glicerina. Ejemplos de poliéter-polios preferidos y comercialmente disponibles para usar en la fabricación de un elastómero de poliuretano por el procedimiento de esta invención son los poliéter-polios identificados mediante la marca comercial "VORANOL" e incluyen productos designados como VORANOL EP 1900 y VORANOL CP 6001, vendidos por The Dow Chemical Company.

Es aún más preferido que se use una mezcla de polioles. Es particularmente preferido que la mezcla comprenda al menos un triol y al menos un diol.

Además de los polioles descritos anteriormente en la presente memoria, otros polioles adecuados que pueden estar presentes en el procedimiento de preparar el elastómero de poliuretano incluyen los llamados polioles polímeros basados en poliéter-polios tales como los descritos en la patente de EE.UU. 4.394.491. Entre los polioles polímeros útiles están incluidos dispersiones de polímeros vinílicos, particularmente copolímeros de estireno/acrilonitrilo, en una fase continua de poliéter-poliol. También son útiles los llamados polioles de poliadición de poliisocianatos (PIPA) (dispersiones de partículas de poliurea-poliuretano en un poliol) y las dispersiones de poliureas en un poliol tales como, por ejemplo, polioles PHD. Los polioles copolímeros del tipo vinílico se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.390.645; 4,463,107; 4,148.840 y 4,574.137. Además de los poliéter-polios y polioles copolímeros anteriormente descritos también es posible usar en mezcla con los anteriores, poliéter y poliéster polioles en general asociados con la fabricación de espumas de poliuretanos duros, rígidas. Los polioles que en general están asociados con la fabricación de una espuma rígida de poliuretano se caracterizan por una funcionalidad promedio de 2 a 8, preferiblemente de 3 a 8, porque tienen un peso equivalente medio de hidroxilo de 50 a 200.

Los poliéster-polios adecuados pueden, por ejemplo, producirse a partir de ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono en el radical alquileo, y alcoholes multifuncionales, preferiblemente dioles. Estos ácidos incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodeca-

nodioico, y preferiblemente, ácidos succínico y adípico; ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido 1,3- y 1,4-ciclohexano-dicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico y ácido tereftálico. Ejemplos de alcoholes di y multifuncionales, particularmente difuncionales, son: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, y preferiblemente, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

Poliisocianatos adecuados para usar en la presente invención incluyen isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente aromáticos.

Ejemplos específicos son: alquileo diisocianatos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquileo, por ejemplo dodecano 1,12-diisocianato, 2-etiltetrametileno 1,4-diisocianato, 2-metilpentametileno 1,5-diisocianato, tetrametileno 1,4-diisocianato y preferiblemente hexametileno 1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexano 1,3- y 1,4-diisocianato y también cualquiera de las mezclas de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforona diisocianato), hexahidrotolileno 2,4- y 2,6-diisocianato y también las correspondientes mezclas de isómeros, dicrolohexilmetano 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato y también las correspondientes mezclas de isómeros, y preferiblemente diisocianatos y poliisocianatos aromáticos, tales como tolileno 2,4- y 2,6-diisocianato y también las correspondientes mezclas de isómeros, difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato y también las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de difenilmetano 4,4'- y 2,4'-diisocianatos, polifenilpolimetileno poliisocianatos, mezclas de difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos y polifenilpolimetileno poliisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y tolileno diisocianatos. Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en la forma de sus mezclas.

En una realización preferida, se usa un prepolímero de poliuretano. El prepolímero se forma a partir de la reacción de un compuesto multifuncional, seleccionado de una amina, un alcohol y un isocianato, al menos un poliuretano y al menos un poliolo o una poliamina. Preferiblemente, el prepolímero está basado en un poliisocianato aromático, tal como MDI o TDI.

Cuando se producen espumas tipo piel integral, el poliisocianato tiene comúnmente un contenido de isocianato de 25 a 35 por ciento en peso. Sin embargo, el solicitante ha encontrado que, sorprendentemente, en la presente invención, se forma un producto superior cuando se usa un contenido menor de isocianato. Se prefiere usar un contenido de isocianato de 19 a 25 por ciento en peso, preferiblemente de 20 a 23 por ciento en peso.

Un componente poliisocianato preferido usado es un poliisocianato modificado con uretanos, y especialmente un poliisocianato aromático modificado con uretanos. Los poliisocianatos aromáticos modificados con uretanos preferidos son los obtenidos haciendo reaccionar un exceso de tolueno-diisocianato o preferiblemente un metileno-difenilisocianato con un poliolo que es un poliéster o preferiblemente un poliéter-poliol y notablemente un diol o un triol. Los solicitantes han encontrado que el metileno-difenilisocianato modificado por reacción con un glicol de bajo peso molecular o un poliolo de alto peso molecular son igualmente adecuados para esta invención. Mediante la expresión "alto peso molecular" se quiere decir polioles que tienen un peso molecular de 1000 ó más. Las técnicas para preparar tales poliisocianatos modificados con uretanos están bien documentadas en la bibliografía libre y no se informará más de ellas en la presente memoria.

Cuando se prepara un polímero tipo poliuretano según esta invención, el poliisocianato se usa en una cantidad para proporcionar un índice de reacción de isocianato de ventajosamente de 80 a 120, preferiblemente de 90 a 110, y más preferiblemente de 95 a 105. Mediante la expresión "índice de isocianato" se quiere decir que un índice de 100, que está presente un equivalente de isocianato por cada átomo de hidrógeno reactivo con grupos isocianato presentes en el poliolo, u otra sustancia que porte átomos de hidrógeno activos capaces de reaccionar con el poliisocianato.

Cuando se prepara un elastómero de poliuretano como se describe en la presente memoria, opcional y ventajosamente el poliéter o poliéster-poliol se usa en mezcla con un agente de extensión de la cadena. La presencia de un agente de extensión de la cadena es útil para dar las propiedades físicas deseables, especialmente la dureza, de la espuma resultante. El agente de extensión de la cadena se usa ventajosamente en una cantidad de menos que 6 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 4 por ciento en peso basada en el peso total del poliéter-poliol y del agente de extensión de la cadena.

El agente de extensión de la cadena se caracteriza porque es una sustancia reactiva con el grupo isocianato, especialmente una sustancia orgánica difuncional difuncional reactiva con el grupo isocianato que tiene un peso equivalente de menos o igual que 150 y preferiblemente menor o igual que 100. Compuestos representativos de agentes de extensión de la cadena adecuados incluyen alcoholes polihídricos, diaminas alifáticas incluyendo polioxialquilenodiaminas, diaminas aromáticas y sus mezclas. Los agentes de extensión de la cadena preferidos son los compuestos dihidroxílicos, especialmente glicoles. Compuestos ilustrativos de agentes de extensión de la cadena adecuados incluyen 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, etilenodiamina 1,4-butilenodiamina y 1,6-hexametilenodiamina. También pueden emplearse como un agente de extensión de la cadena compuestos tales como hidroquinona etoxilada. Los agentes de extensión de la cadena anteriormente mencionados pueden usarse solos o combinados o en mezcla con otros compuestos que incluyen dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y N-metildietanolamina, y N-etildietanolamina, así como aductos obtenidos por esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos con dioles o trioles alifáticos tales como los ejemplificados anteriormente utilizan-

ES 2 331 746 T3

do de 0,01 a 1,08 moles de ácido por mol de diol/triol. Aunque cualquiera de los agentes de extensión de la cadena ejemplificados anteriormente pueden emplearse en el procedimiento de preparación del elastómero de poliuretano, es particularmente preferido usar 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol, etilenglicol, bis-hidroxibenceno, hidroquinona etoxilada, glicerina y dietilenglicol solos o en mezcla. Especialmente preferido como agente de extensión de la cadena es 1,2-etanodiol. Cuando se preparan productos de espumas de poliuretano tipo RIM puede estar opcionalmente presente un agente de reticulación, tales agentes son sustancias que tienen una funcionalidad de hidrógenos reactivos con grupos isocianato de más que 2, y preferiblemente de 3 ó más tal como se ejemplifica por la glicerina.

En la mezcla de reacción es preferible usar al menos un catalizador. Puede usarse cualquier catalizador que es adecuado para la producción de un poliuretano, incluyendo catalizadores radicales y no radicales.

Los catalizadores adecuados incluyen los bien conocidos catalizadores de poliuretanos tales como los descritos en la columna 6 de la patente de EE.UU. nº 5.817.860.

Tales catalizadores incluyen sales y quelatos de estaño, cinc, bismuto, hierro y mercurio, así como compuestos tipo aminas terciarias. Son catalizadores metálicos preferidos los catalizadores tipo organoestaño tales como octoato estannoso, oleato estannoso, cloruro estánnico, dilaurato de dimetilestaño y dilaurato de dibutilestaño. Los catalizadores adecuados tipo aminas terciarias incluyen trietilenodiamina (que está comercialmente disponible como una disolución al 33 por ciento en peso), trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-coco-morfolina, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N,N-dimetil-N',N'-metilisopropilpropilenodiamina, N,N'-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano, bis(dimetilaminoetilo)éter, bis(2-dimetilaminoetilo)éter, morfolina, N,N-dimorfolina dietiléter, N,N-dimetilciclohexilamina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis, y pentametenodiamina. Convenientemente, el catalizador se disuelve o dispersa en el componente reactivo con los grupos isocianato o en el componente isocianato.

La cantidad de catalizador se selecciona para proporcionar una velocidad de reacción deseada. En la mayoría de las aplicaciones es deseable suficiente catalizador para proporcionar un tiempo de gelificación (por el ensayo descrito más adelante) de 15-50 segundos, preferiblemente de 25-40 segundos, más preferiblemente de 28-35 segundos.

En la práctica de la invención pueden emplearse catalizadores clásicos (fugitivos), pero es particularmente preferido usar un catalizador no fugitivo, tales como los descritos en el documento WO2004/081075. Por catalizador no fugitivo de uretanos se entiende una sustancia que es capaz de promover la formación de un uretano a partir de la reacción de un isocianato con un poliol en la que tal catalizador, en virtud de portar un resto reactivo con los grupos isocianato, llega finalmente a estar enlazado y fijado en el polímero de uretano resultante. El catalizador no fugitivo de uretanos es preferiblemente un catalizador tipo amina, preferiblemente un catalizador tipo amina terciaria, que tiene como resto reactivo un grupo hidroxilo, un grupo amina primaria o secundaria, o un grupo tiol.

Los compuestos preferidos como catalizadores no fugitivos tipo amina para esta invención son las sustancias que son catalizadores tipo aminas terciarias que tienen un grupo amina como el resto reactivo. Ejemplos de catalizadores tipo amina reactiva que portan un grupo hidroxilo incluyen N,N,N'-trimetil-N-hidroxietil-bisaminoetil éter comercialmente disponible como JEFFCAT ZF-10, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina comercialmente disponible como JEFFCAT ZR-50; N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina comercialmente disponible como JEFFCAT DPA; N,N-dimetiletanolamina comercialmente disponible como JEFFCAT DMEA; 2-(2-dimetilaminoeto)etanol comercialmente disponible como JEFFCAT ZR-70; todos disponibles en Huntsman Corp.

Otros catalizadores adecuados tipo aminas reactivas que portan un grupo hidroxilo son los que se mencionan en la solicitud publicada de patente de EE.UU. 2002/0025989, párrafos de las columnas 17 y 18. Compuestos ilustrativos de catalizadores tipo aminas reactivas que portan un grupo amina incluyen 3-dimetilaminopropilurea y 3-dimetilaminopropilamina y sus aductos. Ejemplos de catalizadores tipo aminas reactivas comercialmente disponibles que se entiende que tienen un resto tipo amina reactiva incluyen los siguientes productos de marcas registradas DABCO NE200 y DABCO NE1060 disponibles en Air Products; y TOYOCAT RX20, TOYOCAT RX21 y TOYOCAT RX30 disponibles en Tosoh Corporation. El catalizador no fugitivo tipo amina está presente en una cantidad efectiva para el fin de preparar la espuma de poliuretano. Tal cantidad dependerá de la naturaleza y de la reactividad de los materiales y reaccionantes presentes, pero típicamente es de 0,01 a 3 partes, preferiblemente de 0,1 a 2,5 partes, y más preferiblemente de 0,2 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de poliol.

Los catalizadores particularmente preferidos incluyen diazobicyclo 2,2,2 octano, tales como Dabco 33 LB y Teda 33% en MEG; dioctilestaño dicarboxilato, tal como Fomrez UL 38 de Crompton; dietanolamina; mezclas reactivas de dimetilaminopropilamina, tales como Toyocat RX 20 de Tosoh; bis(N,N-dimetilamino)etoxi)etanol tal como Polycat 15 de Air Products; y catalizadores estéricamente impedidos tales como Niox EF 708 de GE.

Como sabe un experto en la técnica, para suplementar la acción de expansión proporcionada por el aducto tipo carbamato, pueden estar opcionalmente presentes otros agentes de expansión físicos y químicos. Sin embargo, cuando se usan otros agentes de expansión, se prefiere que proporcionen una parte menor del efecto de expansión. Preferiblemente, no está presente ningún otro agente de expansión.

Cuando se usan otros agentes de expansión, preferiblemente se usan en una cantidad de menos que 3 por ciento en peso.

Como se mencionó antes en la presente memoria, el polímero elastómero de poliuretano se prepara en la presencia de dióxido de carbono, generado por medio de la descomposición térmica del carbamato, como agente de expansión. Además del carbamato también pueden estar presentes otros agentes de expansión incluyendo agua, alcanos alifáticos o alicíclicos de C₃₋₈, o un alcano halogenado exento de cloro, o sus mezclas. El agua, si está presente, se emplea típicamente en una cantidad de 0,05 a 2, preferiblemente de 0,1 a 1,5 y más preferiblemente de 0,1 a 0,3 por ciento en peso, basada en el peso total del polioliol y del agente opcional de extensión de la cadena presentes. Ejemplos de alcanos alifáticos o alicíclicos de C₃-C₈ adecuados incluyen butano, n-pentano, i-pentano, hexano, ciclopentano y ciclohexano. Ejemplos de alcanos halogenados exentos de cloro adecuados incluyen di, tri y tetrafluoroetano.

Opcional pero ventajosamente presentes cuando se prepara el polímero tipo poliuretano son aditivos adicionales que incluyen tensioactivos, cargas orgánicas o inorgánicas, pigmentos, agentes retardantes de la llama, antioxidantes, y agentes antiestáticos. El uso de tales aditivos es bien conocido en la técnica y para este fin se hace referencia a la misma.

Los tensioactivos adecuados incluyen los diversos tensioactivos basados en siliconas, preferiblemente los que son copolímeros de bloques de un polisiloxano y un polioxialquileño. Ejemplos de tales tensioactivos son los productos DC-193 y Q4-3667 disponibles en Dow Corning y TEGOSTAB B4113 disponible en Goldschmidt. Cuando están presentes, la cantidad de tensioactivos ventajosamente empleada es de 0,1 a 2, y preferiblemente de 0,2 a 1,3 por ciento en peso respecto al peso total del polioliol y del agente opcional de extensión de la cadena. Otros tensioactivos adecuados también incluyen tensioactivos que no contienen siliconas, tales como poli(óxidos de alquileño).

Los pigmentos y cargas adecuadas incluyen por ejemplo carbonato de calcio, grafito, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de hierro, alúmina trihidrato, wollastonita, fibras de vidrio preparadas en continuo, poliésteres y otras fibras poliméricas. Ejemplos de otras cargas orgánicas incluyen celulosa, fibra de madera y poliuretano remolido.

Los métodos adecuados para mezclar íntimamente el poliisocianato modificado con uretanos con el polioliol incluyen técnicas de moldeo tales como las descritas en, por ejemplo, "Polyurethanes Handbook" de Günter Oertel Hanser Publishers Munich ISBN 0-02-948920-2 (1985). Otros métodos adecuados para preparar polímeros microcelulares elastómeros tipo poliuretanos se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.297.444; 4.218.543; 4.444.910; 4.530.941 y 4.269.945.

El elastómero basado en poliuretanos descrito en la presente memoria es preferiblemente un elastómero microcelular basado en poliuretanos. Tal elastómero se prepara típicamente mezclando íntimamente los componentes de reacción a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada durante un corto período e inyectando la mezcla resultante en un molde cerrado, el cual se calienta. Tras finalizar la reacción, la mezcla toma la forma del molde para producir un elastómero de poliuretano de una estructura predefinida, el cual puede entonces curarse suficientemente y separarse del molde con un riesgo mínimo de incurrir en una deformación mayor que la permitida para su aplicación final pretendida. Las condiciones adecuadas para promover el curado del elastómero incluyen una temperatura del molde de típicamente 20°C a 150°C, preferiblemente de 35°C a 75°C, y más preferiblemente de 45°C a 55°C. En general, tales temperaturas permiten que el elastómero suficientemente curado sea separado del molde típicamente en menos que 10 minutos y más típicamente en menos que 5 minutos después de mezclar íntimamente los reaccionantes. Las condiciones de curado óptimas dependerán de los componentes particulares incluyendo los catalizadores y de las cantidades usadas para preparar el elastómero y también del tamaño y de la forma del artículo fabricado.

El precursor del poliuretano de la presente invención es particularmente adecuado para usar en la conformación de artículos que tengan diferentes espesores. Los diferentes espesores de la espuma permiten que el artículo tenga regiones de diferente dureza y diferente densidad, dependiendo del espesor. Por consiguiente, según la presente invención, puede conformarse un artículo a partir de una única etapa de inyección, en la que el artículo tiene algunas secciones que son más gruesas y por lo tanto son más blandas al tacto, y otras secciones son más finas y más duras al tacto. Por ejemplo, puede conformarse una silla que consista en secciones de espuma más gruesa para la porción del asiento y secciones más rígidas y más delgadas para los brazos y/o las piernas.

El elastómero de poliuretano descrito en la presente memoria es útil en la preparación de artículos tales como, por ejemplo, adornos para el interior de los automóviles tales como paneles para puertas y techos, y tableros de instrumentos así como aplicaciones diferentes del automóvil tales como sillas y otros artículos de mobiliario.

Las realizaciones preferidas de la invención se describirán ahora con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

Las figuras 1 a 3 son gráficos que muestran resultados de composiciones recientes y envejecidas según la presente invención respecto a la resistencia al desgarrar, la resistencia a la tracción y el alargamiento en el punto de ruptura;

La figura 4 muestra la sección transversal de un panel según la presente invención, incluyendo las medidas de densidad y dureza.

ES 2 331 746 T3

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario. Los materiales usados en los ejemplos se identifican como sigue:

Poliol

Poliol 1 Poliols basado en glicerina, rematado con óxido de etileno, índice de hidroxilo de 28, funcionalidad 3

Poliol 2 Peso molecular 4000, índice de hidroxilo de 28, funcionalidad 2

Poliol 3 Poliols de glicerina/sorbitol, índice de hidroxilo de 32,4, funcionalidad > 3

Poliisocianato

Poliol 4 Prepolímero de MDI con poliéter-poliols, % NCO 20,1

Poliol 5 Prepolímero de MDI híbrido de poliéter/poliéster, % NCO 23,0

Aducto tipo carbamato

Speciflex NR 556 Aducto DE CO₂/amina alifática

Catalizador

Catalizador 1 Diazobis(2,2,2 octano) al 33% en etilenglicol

Catalizador 2 Dioctilestano dicarboxilato de Crompton

Catalizador 3 Dietanolamina

Catalizador 4 Catalizador estéricamente impedido (GE NIAx EF708)

Agente de extensión de la cadena

Etilenglicol (MEG)

Dietilenglicol (DEG)

Los ejemplos se produjeron según los parámetros de procesamiento de la tabla 1.

TABLA 1

	Unidad	Parámetros de procesamiento
Relación en peso	Iso/Pol	0,59
Presión del depósito de isocianato	bar	2,0
Presión del depósito de poliols	bar	3,0
Concentración de poliols para la nucleación con aire	%	15-18
Producción total	g/s	400
Temperatura del depósito de	°C	40

ES 2 331 746 T3

	Unidad	Parámetros de procesado
isocianato		
Temperatura del depósito de poliol	°C	40
Cabezal de mezcla	-	Cannon FPL 14
Inyector de poliol (tipo)	mm	(estático) 2
Inyector de isocianato (tipo)	mm	(naranja) 903
Presión del isocianato	bar	190
Presión del poliol	bar	170
Tiempo de inyección	S	4 - 6
Temperatura del molde	°C	65
Tiempo de desmoldeo	S	30-90
Agente de liberación	-	ACMOS 36-4536
Revestimiento dentro del molde	-	ISOTHAN WB 15020 Negro ISOTHAN WB 15018 Gris

Ejemplos 1 y 2

Se mezclaron conjuntamente los ingredientes, excluyendo el poliisocianato, en las cantidades según la tabla 2 siguiente, basadas en tanto por ciento en peso.

TABLA 2

	Ej. 1	Ej. 2
Poliol 1	56,47	54,85
Poliol 2	34,90	34,90
Specflex NR 556	4	4
Catalizador 3	0	0,3
Catalizador 1	2	0

ES 2 331 746 T3

	Ej. 1	Ej. 2
Catalizador 2	0,03	0,05
Catalizador 4	0	2,00
Agua	0,30	0,30
MEG	1,30	2,60
DEG	1	1
Total	100	100

A continuación, la mezcla se mezcló con un poliisocianato como se muestra en la tabla 3 a la diversidad de índices diferentes de isocianato que se muestran. La mezcla resultante se inyectó en un molde. Las espumas resultantes se ensayaron a continuación respecto a la densidad (según DIN53479-76), dureza (Shore A según DIN 53505), resistencia al desgarro (según DIN 53507), resistencia a la tracción (según DIN 53543) y alargamiento en el punto de ruptura (según DIN 53543). A continuación, algunas de las espumas se volvieron a ensayar después de envejecerlas durante 504 horas (21 días) a 120°C. Los resultados se muestran en la tabla 3 y en las figuras 1 a 3.

TABLA 3

	Ejemplo 1 + NE 124					
Índice (relación A/B)	95 (0,55)		100 (0,57)		105 (0,59)	
Densidad (g/L)	536	570	522	590	538	589
Dureza (Sh A)	33	36	34	37	34	39
Resistencia al desgarro (N/mm)	2,74	3,03	2,61	2,60	2,74	2,68
Resistencia a la tracción (MPa)	2,56	2,90	2,95	3,13	2,84	3,27
Alargamiento en el punto de ruptura (%)	394,09	390,42	394,23	368,79	344,79	356,03
Resistencia al desgarro tras envejecer (N/mm)				3,76		
Resistencia a la tracción tras envejecer (MPa)				1,61		
Alargamiento en el punto de ruptura tras envejecer (%)				357,21		

ES 2 331 746 T3

	Ejemplo 1 + GF 623					
Índice (relación A/B)	95 (0,48)		100 (0,50)		105 (0,52)	
Densidad (g/L)	516	580	504	587	517	557
Dureza (Sh A)	31	3,4	33	36	36	39
Resistencia al desgarro (N/mm)	3,25	3,85	3,01	3,29	2,59	3,05
Resistencia a la tracción (MPa)	2,57	2,70	2,64	2,94	2,66	3,11
Alargamiento en el punto de ruptura (%)	377,53	381,51	373,41	378,14	317,03	342,8
Resistencia al desgarro tras envejecer (N/mm)				2,57		
Resistencia a la tracción tras envejecer (MPa)				0,92		
Alargamiento en el punto de ruptura tras envejecer (%)				206,82		

	Ejemplo 2 + NE124	
Índice (relación A/B)	100 (0,59)	
Densidad (g/L)	500	550
Dureza (Sh A)	28	32
Resistencia al	2,57	2,55

ES 2 331 746 T3

desgarro (N/mm)		
Resistencia a la tracción (MPa)	2,21	2,13
Alargamiento en el punto de ruptura (%)	301,64	256,44
Resistencia al desgarro tras envejecer (N/mm)	3,86	4,23
Resistencia a la tracción tras envejecer (MPa)	1,52	1,66
Alargamiento en el punto de ruptura tras envejecer (%)	323,72	336,41

Como puede verse a partir de los resultados anteriores, las espumas según la presente invención tienen excelente dureza, resistencia al desgarro, resistencia a la tracción y alargamiento en el punto de ruptura. Además, puede verse que incluso después de envejecer, las propiedades de las espumas son comparables, y en algunos casos incluso superiores a las propiedades antes de envejecer.

Por lo tanto, estas espumas son adecuadas para, por ejemplo, usar como piezas para el interior de los automóviles, cuando es importante que la espuma tenga buenas propiedades tras envejecer.

Ejemplos 3 a 8

También se emprendieron ensayos sobre varias piezas fabricadas usando una formulación base que se muestra en la tabla 4.

TABLA 4

	% en peso
Poliol 1	53,80
Poliol 2	33,88
Specflex NR 556	9,20
Catalizador 3	0,3
Catalizador 2	0,02
Catalizador 4	0,50
Agua	0,30
DEG	1,00
Negro de humo	1,00

ES 2 331 746 T3

El lado de polioli anterior se mezcló con Specflex NE 124 en un índice de isocianato de 100 a 103. Los parámetros de procesamiento fueron los mismos que antes. Se produjeron piezas moldeadas en la forma de un panel para puertas de automóviles, en las cuales la pared del panel tenía una porción de espesor hasta de 40 mm y una porción de espesor tan bajo como 1 mm. Se tomaron varias medidas separadas de dureza para cada pieza en posiciones fijas sobre la pieza. Como se muestra más adelante en la tabla 4, se había tomado una media de los resultados para cada tipo de pieza. Las medidas 1 a 6 son en la parte más gruesa del panel, mientras que la medida 7 es en la parte más fina del panel.

El ejemplo 3 es una espuma soportada con un sustrato basado en un material compuesto de fibra de madera. Los ejemplos 4 a 6 son espumas soportadas con un sustrato de baja densidad moldeado por inyección-reacción de reforzados (LD-RRIM). El ejemplo 5 tiene una piel de bajo espesor y el ejemplo 6 tiene una piel de alto espesor. Los ejemplos 7 y 8 son espumas sin soportes con sustratos. El ejemplo 8 tiene una piel de bajo espesor.

TABLA 4

Ejemplo núm.	Peso de la pieza (g)		Shore A	Asker C	Shore A	Asker C	Shore A	Asker C
	Total	Espuma	1		2		3	
3	3223	2063	28	51	28	51	30	50
4	3682,5	2050	12,34	49,5	27,5	48	29	48
5	4082,5	2415	12,75	55,5	12,75	55,5	32	55,5
6	3664	1774	26	46	25	46	25	45
7	2082	2082	37	50	38	51	39	53
8	1673	1673	33	47	33	49	33	51

Ejemplo núm.	Peso de la pieza (g)		Shore A	Asker C	Shore A	Asker C	Shore A	Asker C	Shore A	Asker C
	Total	Espuma	4		5		6		7	
3	3223	2063	27	50	28	49	29	49	47	67
4	3682,5	2050	27,5	49	24,5	45	25	45	46	6,8
5	4082,5	2415	31	54	32,5	0,701	32,5	0,701	42	66
6	3664	1774	25	47	21	41	21	42	44	67
7	2082	2082	31	54	31	52	32	53	54	73
8	1673	1673	24	46	23	44	24	45	46	66

Puede verse que algunas piezas del panel para puertas tienen una dureza Asker C tan baja como 41, mientras que las piezas más delgadas del panel tienen una dureza Asker C tan alta como 73.

Las formulaciones anteriores permiten la formación de un artículo con un tiempo de desmoldeo mejorado que puede ser tan bajo como 30 s o incluso menor, dependiendo de la forma del artículo y del sustrato usados.

En la figura 4 puede verse una sección transversal de una espuma producida según la presente invención. La espuma está montada sobre un sustrato rígido. Como puede verse, la porción delgada de la sección de espuma tiene una densidad y una dureza Asker C significativamente mayores comparadas con la porción más espesa. Esta sección transversal claramente demuestra como puede producirse en una única etapa de inyección según la presente invención una espuma que tiene porciones de espesores significativamente diferentes.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo, que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- a) al menos un poliisocianato;
- b) al menos un polioliol; y
- c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y

en el que la sección de espuma de poliuretano comprende al menos dos porciones, teniendo la primera porción una primera dureza superficial y teniendo la segunda porción una segunda dureza superficial diferente, en el que la primera porción tiene una dureza Asker C de menos que 60.

2. Un artículo según la reivindicación 1, en el que la segunda porción tiene una dureza Asker C de más que 60.

3. Un artículo según la reivindicación 1 ó 2, en el que la primera porción tiene una dureza Asker C de menos que 55.

4. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda porción tiene una dureza Asker C de más que 65.

5. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sección de espuma tiene un volumen y en el que la primera porción de la espuma de poliuretano es al menos 25 por ciento del volumen total de la sección de espuma y la segunda porción de la espuma de poliuretano es al menos 10 por ciento del volumen total de la sección de espuma.

6. Un artículo, que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- a) al menos un poliisocianato;
- b) al menos un polioliol; y
- c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y

en el que la sección de espuma de poliuretano comprende una primera porción que tiene un primer espesor y una segunda porción que tiene un segundo espesor diferente, en el que la primera porción tiene una densidad media de menos que 500 g/L a lo largo de la totalidad del primer espesor y la segunda porción tiene una densidad media de más que 600 g/L a lo largo de la totalidad del segundo espesor.

7. Un artículo, que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- a) al menos un poliisocianato;
- b) al menos un polioliol; y
- c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y

en el que la sección de espuma de poliuretano comprende al menos dos porciones, teniendo la primera porción un primer espesor y teniendo la segunda porción un segundo espesor diferente, en el que la primera porción tiene un espesor de más que 15 mm y la segunda porción tiene un espesor de menos que 2 mm.

8. Un artículo, que comprende una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral formada en una única etapa de inyección a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- a) al menos un poliisocianato;
- b) al menos un polioliol; y
- c) al menos un agente de expansión tipo carbamato, y

en el que la sección de espuma de poliuretano comprende al menos dos porciones, teniendo la primera porción una primera dureza superficial y teniendo la segunda porción una segunda dureza superficial, en el que la primera dureza superficial es sustancialmente diferente de la segunda dureza superficial.

ES 2 331 746 T3

9. Un artículo según la reivindicación 8, en el que la dureza superficial en la primera porción difiere de la dureza superficial en la segunda porción por una medida Asker C de al menos 10.

5 10. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de reacción comprende adicionalmente al menos un agente de extensión de la cadena.

11. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo comprende adicionalmente al menos uno de un sustrato rígido y un revestimiento dentro del molde.

10 12. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de reacción comprende adicionalmente al menos un catalizador.

13. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polioli es un poliéter-polioli.

15 14. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el poliisocianato es un isocianato aromático polifuncional.

15. Un método para producir un artículo que tiene una sección de espuma de poliuretano tipo piel integral, en el que la sección de espuma tiene regiones con diferentes grados de dureza, formándose la sección de espuma de poliuretano tipo piel integral inyectando una mezcla de reacción en una única etapa de inyección en una cavidad cerrada de un molde, en el que la mezcla de reacción comprende:

a) al menos un poliisocianato;

25 b) al menos un polioli; y

c) al menos un agente de expansión tipo carbamato;

30 en el que la cavidad del molde tiene regiones de diferente espesor tal que la sección de espuma tiene regiones de diferente dureza correspondientes a dichas regiones de diferente espesor.

16. Un método según la reivindicación 15, en el que una de las regiones resultantes de diferente dureza tiene una dureza Asker C de menos que 60 y otra región tiene una dureza Asker C de más que 60.

35 17. Un método según la reivindicación 15 ó 16, que comprende la etapa de proporcionar al menos un revestimiento dentro del molde sobre la superficie interna del molde antes de la inyección de la mezcla de reacción.

40 18. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, que comprende la etapa de proporcionar un sustrato rígido.

19. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que la mezcla de reacción comprende adicionalmente un agente de extensión de la cadena.

45 20. Un artículo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el artículo es una pieza para el interior de automóviles.

50

55

60

65

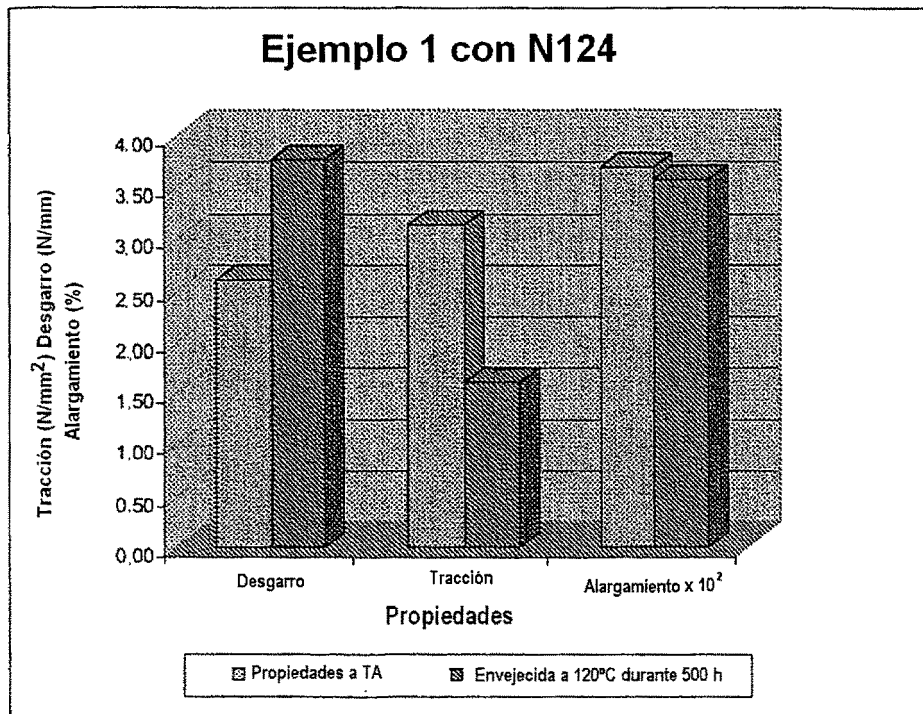


Figura 1

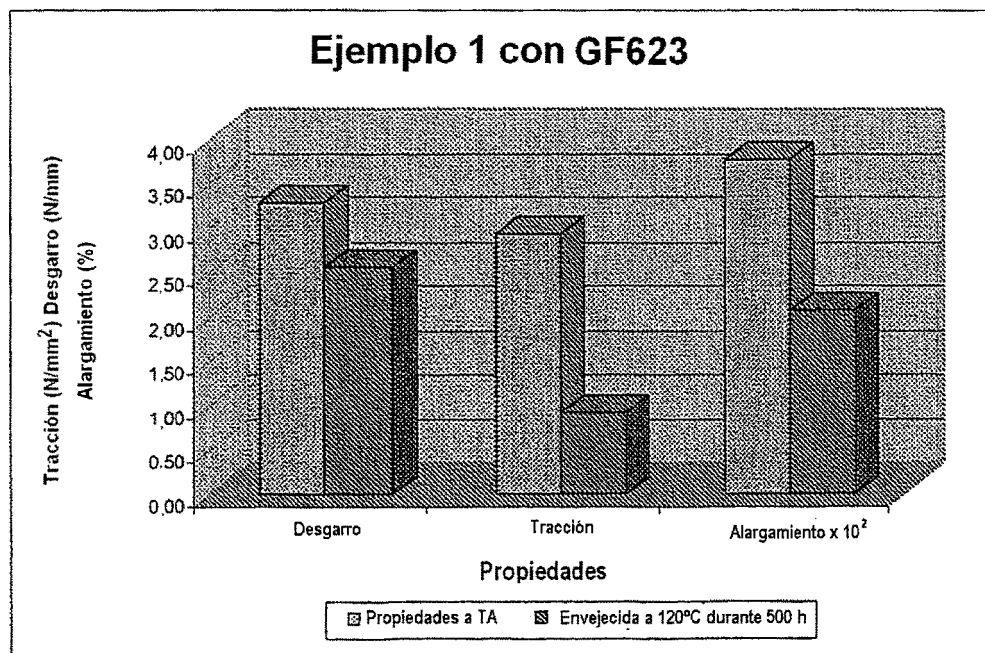


Figura 2

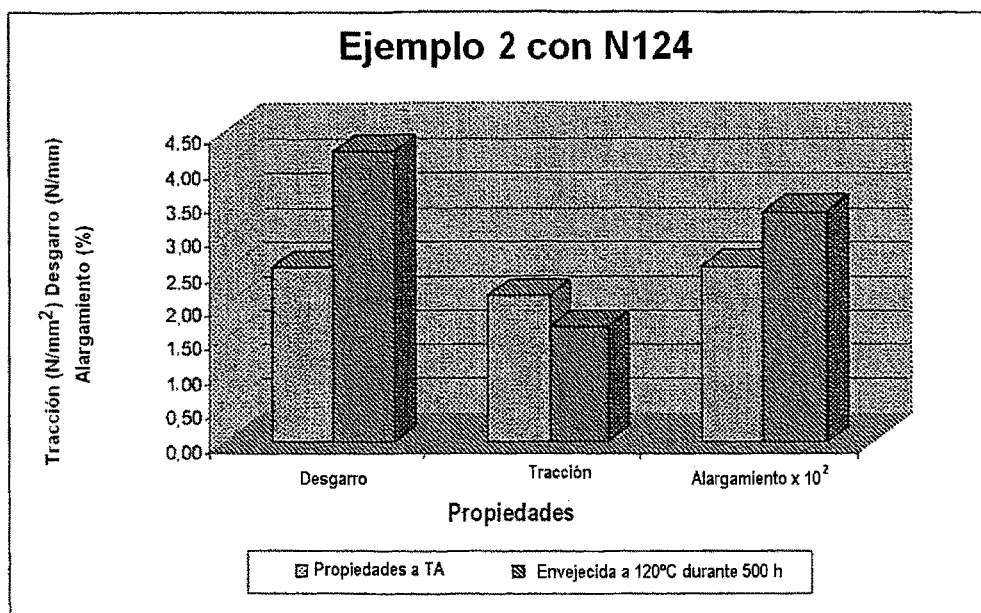


Figura 3

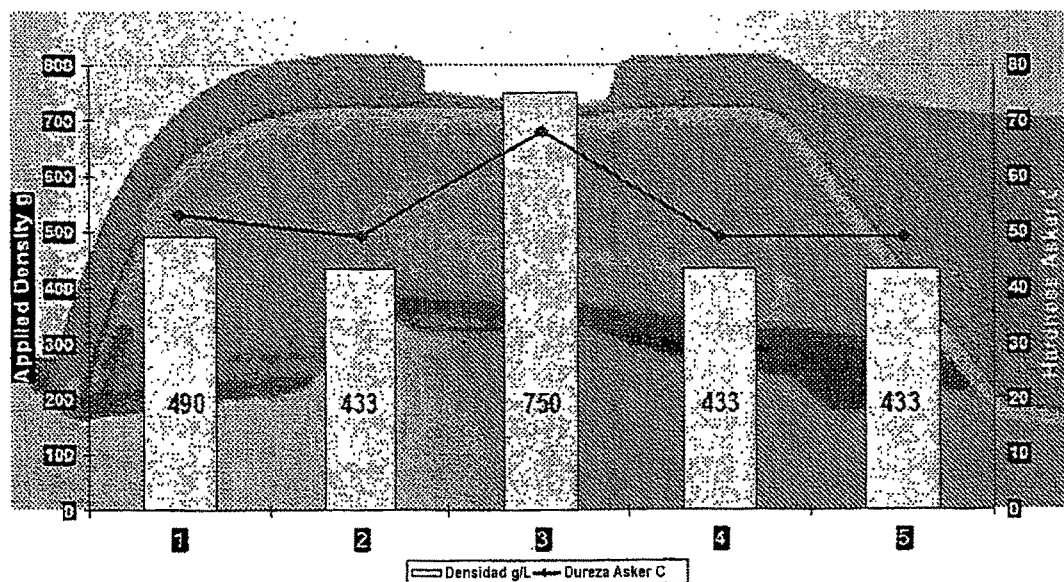


Figura 4