

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 516 891**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11708774 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2542605**

54 Título: **Método para producir una capa piel de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases**

30 Prioridad:

05.03.2010 EP 10002295

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

31.10.2014

73 Titular/es:

**RECTICEL AUTOMOBILSYSTEME GMBH
(100.0%)
Rolandsecker Weg 30
53619 Rheinbreitbach, DE**

72 Inventor/es:

**VANLANDSCHOOT, KOEN;
MISPELON, JURGEN;
HAELTERMAN, BART y
SNELLINGS, GEERT**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 516 891 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir una capa piel de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases

5 La presente invención se refiere a un método para producir una capa piel de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases que tiene una densidad media mayor que 400 kg/m^3 , en particular mayor que 600 kg/m^3 .

El material de poliuretano de la capa piel se prepara haciendo reaccionar una mezcla reactiva que está constituida por compuestos que comprenden:

10 A) Uno o más compuestos tipo isocianato que tienen al menos dos grupos NCO que no están directamente unidos a un grupo aromático;

B) Compuestos reactivos con los grupos isocianato que comprenden:

15 b1) Uno o más compuestos que contienen hidrógenos activos que tienen: grupos funcionales que comprenden grupos hidroxilo, amina y/o tiol; una funcionalidad nominal de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4; y un peso equivalente de entre 200 y 4000, preferiblemente de entre 800 y 2000;

15 b2) Uno o más agentes flexibilizantes que contienen hidrógenos activos que reducen el módulo de flexión del material de poliuretano, los cuales tienen un peso molecular entre 76 y 5000 y que contienen sólo un grupo reactivo con los grupos isocianato el cual reaccionará con un grupo isocianato de dichos compuestos tipo isocianato;

20 b3) 1 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de dichos compuestos B reactivos con los grupos isocianato, de uno o más agentes de extensión de la cadena y/o agentes reticulantes que sólo tienen grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50% de los cuales son grupos hidroxilo primarios, un peso equivalente más pequeño que 200 y una funcionalidad de 2 a 6; y

25 b4) Uno o más iniciadores tipo amina los cuales forman un sistema co-catalítico con el componente catalizador C, los cuales tienen una funcionalidad de 2 a 6 y un peso equivalente menor que o igual a 200 y los cuales comprenden al menos un grupo NH_2 - o NH - alifático o alicíclico, iniciadores tipo amina (b4) que comprenden uno o más iniciadores tipo amina reticulantes que tienen una funcionalidad de al menos 3; y

C) Uno o más catalizadores.

30 Los poliuretanos producidos a partir de tal composición reactiva son polímeros segmentados que contienen segmentos "blandos", basados en las cadenas flexibles del polioliol, y segmentos "duros", basados en los grupos uretano formados por los isocianatos y los agentes de extensión de la cadena de bajo peso molecular y los agentes reticulantes. Debido a que hay un grado de inmiscibilidad termodinámica entre los segmentos duros basados en grupos uretanos y los segmentos blandos basados en cadenas de polioles, los elastómeros basados en poliuretanos exhiben separación de fases a nivel microscópico, lo cual podría dar lugar a una estructura que puede ser considerada como dominios de segmentos duros dispersados en una matriz de segmentos blandos. Usualmente, la separación de fases a nivel microscópico es incompleta y las fases de segmentos duros y blandos todavía contienen cantidades del otro segmento. Esto es especialmente verdad para los elastómeros basados en poliuretanos producidos a partir de la composición reactiva anteriormente descrita los cuales están reticulados en alguna extensión. Debido a esta reticulación, no tienen ninguna temperatura de fusión, en contraste con los poliuretanos termoplásticos lineales los cuales comprenden dominios cristalinos de segmentos duros que funden a una temperatura de, por ejemplo, 150°C o mayor. Como resultado de esto, la capa piel de poliuretano reticulado (termoestable) tiene que ser moldeada hasta la forma requerida antes de que la mezcla reactiva cure y, una vez curada, no es posible refundir y reconformar el material elastómero basado en poliuretanos como es el caso de los materiales termoplásticos.

45 Las pieles elastómeras y termoestables de poliuretano son usadas en particular en piezas de revestimiento de interiores de vehículos de automoción, más particularmente en paneles de instrumentos, paneles de puertas, consolas, cubiertas de guanteras, etc. En tales aplicaciones, la piel de poliuretano se adhiere a un sustrato rígido directamente o por medio de una capa intermedia semirrígida de espuma expandida, la cual está situada entre la piel de elastómero y el sustrato.

50 La capa de piel de poliuretano puede fabricarse por pulverización, inyección o vertido de la mezcla reactiva. En, por ejemplo, el documento EP-B-0379246, se describen mezclas de reacción de poliuretanos adecuadas para pulverizar capas de piel flexibles y elastómeras de poliuretanos. Estas composiciones están basadas en isocianatos alifáticos y dan lugar a poliuretanos estables a la luz los cuales no requieren un revestimiento en el molde (o una etapa posterior de pintado) para evitar la decoloración de la piel. Las formulaciones de poliuretanos alifáticos Colo-Fast® que son producidas según las enseñanzas de esta patente permiten conseguir capas piel flexibles de poliuretanos que tienen un módulo de flexión, medido según ASTM D790-03, entre 20 y 30 MPa.

Un problema con estas formulaciones de poliuretanos alifáticos es que los catalizadores tipo compuestos orgánicos de plomo que se usan en las mismas están o serán prohibidos en el futuro debido a regulaciones medioambientales. Ahora están disponibles formulaciones alternativas en las que el catalizador tipo compuesto orgánico de plomo es, por ejemplo, reemplazado por un catalizador tipo compuesto orgánico de bismuto, combinado o no con un catalizador tipo compuesto orgánico de estaño o catalizador tipo compuesto orgánico de cinc (véase, por ejemplo, el documento WO 2004/000905). Un inconveniente de las formulaciones de poliuretanos exentas de plomo es que dan lugar a pieles de poliuretanos más rígidas que tienen un módulo de flexión de aproximadamente 40 MPa o incluso mayor. Las formulaciones de poliuretanos exentas de estaño actualmente disponibles permiten conseguir un módulo de flexión algo más bajo pero requieren tiempos de curado considerablemente más largos.

Con el fin de disminuir el módulo de flexión de la piel de poliuretano, el documento WO 2007/137623 describe añadir un agente flexibilizante a la mezcla de reacción del poliuretano. Sin embargo, esto tiene algunos efectos negativos sobre las propiedades mecánicas de la capa piel tales como sobre la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro.

También es un problema con las pieles de poliuretanos termoestables que las piezas de revestimiento que comprenden tales pieles son usualmente producidas según un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, las pieles de poliuretanos son producidas contra una primera superficie de un molde. En una segunda etapa, la piel es desmoldada y unida a una capa rígida de un sustrato. Un problema cuando se separa la piel de poliuretano del primer molde es que pueden formarse pliegues en la piel, especialmente cuando la piel es relativamente rígida y/o cuando el molde tiene socavaciones para que la piel tenga que plegarse considerablemente con el fin de permitir desmoldarla. Tales pliegues pueden formarse en la capa piel no sólo cuando se desmolda sino también cuando se transporta y/o se almacena antes de ser unida a la capa sustrato. Estos pliegues son muy indeseables porque pueden conducir a defectos visuales los cuales son muy visibles en la pieza de revestimiento final. La formación de pliegues podría disminuirse adaptando la formulación química, por ejemplo aumentando la flexibilidad de la piel tal como añadiendo una mayor cantidad de agente flexibilizante o reduciendo al cantidad de agente reticulante. Sin embargo, el aumento de la flexibilidad de la piel de esta forma reduce significativamente las propiedades mecánicas de la piel, tales como la resistencia al desgarro y a la tracción.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método que permita producir capas piel flexibles que sean lo bastante flexibles como para evitar la formación de pliegues en la piel durante la fabricación y la posterior manipulación, sustancialmente sin afectar negativamente a sus otras propiedades mecánicas, de modo que se eviten los defectos en las piezas finales en las que las capas piel están unidas a una capa soporte de un sustrato, mientras que aún se mantienen las otras propiedades mecánicas requeridas de la piel en un nivel satisfactorio.

Para tal fin, el método según la invención se caracteriza porque dichos agentes iniciadores tipo amina (b4) comprenden uno o más agentes iniciadores extensores tipo amina, los cuales tienen una funcionalidad de 2 y un peso molecular de menos que 300 y que corresponden a la fórmula (I):



en la que:

R^1 es H o una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica, la cual está sustituida o no y la cual comprende uno o más heteroátomos o no, siendo R^1 preferiblemente H o un grupo alquilo de C1 a C6; y

R^2 es una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica la cual está sustituida o no, la cual comprende uno o más heteroátomos, tales como un átomo de O, S o N, o no y la cual comprende una cadena principal que une el grupo amino con el grupo hidroxilo y que al menos contiene dos átomos de carbono,

y porque la relación entre la cantidad de dichos agentes iniciadores extensores tipo amina y la cantidad de dichos agentes iniciadores reticulantes tipo amina es tal que el material de poliuretano tiene una temperatura de ablandamiento que es menor que 65°C, preferiblemente menor que 60°C y más preferiblemente menor que 55°C.

En la presente memoria descriptiva, la temperatura de ablandamiento T_s se define como la temperatura a la cual la tangente delta del material de poliuretano, determinada mediante un análisis mecánico dinámico en función de la temperatura, muestra un valor máximo en el intervalo de temperatura entre -10°C y 75°C.

El análisis mecánico dinámico (DMA) detecta transiciones asociadas con el movimiento de cadenas de polímero. La técnica implica medir la frecuencia resonante y el amortiguamiento mecánico de un material forzado a flexionarse a una amplitud seleccionada. El amortiguamiento mecánico es la cantidad de energía disipada por la muestra cuando oscila, mientras que la frecuencia resonante define el módulo de Young de rigidez. El módulo de pérdida (E'') y la relación del módulo de pérdida (E'') al módulo elástico (de almacenamiento) (E'), es decir la tangente delta, pueden calcularse a partir de la frecuencia bruta y los datos de amortiguamiento.

Un material elastómero de poliuretano tiene un primer pico principal de la tangente delta a una temperatura relativamente baja (-40°C a -80°C), que corresponde a la temperatura de transición vítrea T_g . El material elastómero

de poliuretano reticulado tiene un segundo pico principal de la tangente delta a una temperatura mayor, estando su valor máximo situado para el material de poliuretano obtenido por el método según la invención entre -10 y 75°C. Según la invención, se ha encontrado que aunque el elastómero de poliuretano no es termoplástico y por tanto no puede ser fundido, aparentemente se obtiene alguna movilidad adicional importante de las cadenas de polímero en este segundo pico de la tangente delta. Realmente, se ha encontrado que los pliegues de la piel de poliuretano desaparecen calentando la piel a una temperatura que esté en el intervalo de dicho segundo pico principal de la tangente delta, y el cual puede ser menor que la temperatura correspondiente al valor máximo de la tangente delta, ejerciendo también o no cierta presión adicional sobre la piel calentada. En la presente memoria descriptiva, la temperatura correspondiente al valor máximo de este segundo pico de la tangente delta se denomina "temperatura de ablandamiento" T_s del material de poliuretano.

En el método según la presente invención, la temperatura de ablandamiento T_s del material de poliuretano producido puede disminuirse por debajo de 65°C, preferiblemente por debajo de 60°C, mediante el uso de un agente iniciador extensor tipo amina de fórmula (I) sin tener efectos negativos significativos sobre las propiedades mecánicas del elastómero obtenido. En general, cuando se reemplaza una porción del iniciador reticulante tipo amina por el iniciador extensor tipo amina, es decir, cuando se aumenta la relación de la cantidad de iniciador extensor tipo amina a la cantidad de iniciador reticulante tipo amina, T_s disminuirá y viceversa.

Según la invención, sorprendentemente se ha encontrado que el efecto del iniciador extensor tipo amina de disminuir T_s es mayor cuando se añade un agente flexibilizante. Por otra parte, se han observado efectos sinérgicos sobre la disminución del valor de T_s así como sobre el módulo de flexión cuando se usa el agente flexibilizante en combinación con el iniciador extensor tipo amina de fórmula (I). Se ha encontrado que el efecto combinado del agente flexibilizante y del iniciador extensor tipo amina sobre la temperatura de ablandamiento T_s y sobre el módulo de flexión del material de poliuretano es mayor que la suma de sus efectos individuales de modo que puede usarse una pequeña cantidad de estos dos compuestos y, por tanto, los efectos no deseados sobre las propiedades mecánicas del elastómero de poliuretano pueden mantenerse en el mínimo.

En una realización preferida del método según la invención, la funcionalidad de dichos compuestos tipo isocianato y de dichos compuestos reactivos con los grupos isocianato y sus cantidades relativas se seleccionan de modo que el peso molecular medio por reticulación (M_c) del material de poliuretano producido sea menor que 4000, preferiblemente menor que 3000 y más preferiblemente menor que 2000, pero mayor que 700 y preferiblemente mayor que 900.

Este grado de reticulación del material de poliuretano proporciona ciertas propiedades mejoradas tales como la resistencia al desgarrar, la resistencia a la tracción, la resistencia térmica y la resistencia contra las deformaciones térmicas. A pesar de este grado de reticulación relativamente alto, el método según la presente invención permite conseguir una temperatura de ablandamiento T_s suficientemente baja y ablandar el material de poliuretano en tal extensión que pueden eliminarse del mismo los pliegues que pueden haberse formado durante la fabricación o la manipulación posterior. Por otra parte, la combinación del agente flexibilizante y del iniciador extensor tipo amina usados en el método según la presente invención permite reducir el módulo de flexión del material de poliuretano reticulado, y permite por tanto reducir el riesgo de formación de pliegues, a la vez que sustancialmente se mantienen las propiedades mecánicas deseadas.

En una realización adicional preferida del método según la presente invención, la capa piel de poliuretano se produce sobre la superficie de un molde, se separa de la misma y se deforma tras o después de separarla de la superficie del molde, después de haber sido deformada la capa piel de poliuretano producida se calienta a una temperatura que es mayor que T_s menos 30°C, preferiblemente mayor que T_s menos 20°C y más preferiblemente mayor que T_s menos 10°C, de modo que se eliminan, al menos parcialmente, los pliegues que pueden haberse formado en la capa piel durante su deformación.

La presente invención también se refiere a una capa piel obtenida por el método según la invención. Esta capa piel está fabricada de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases el cual preferiblemente tiene un módulo de flexión, medido según ASTM D790-03, más pequeño que 40 MPa, preferiblemente más pequeño que 35 MPa, y una densidad media mayor que 400 kg/m³, en particular mayor que 600 kg/m³. La capa piel se caracteriza porque el material de poliuretano de esta capa piel tiene una temperatura de ablandamiento que es menor que 65°C, preferiblemente menor que 60°C y que preferiblemente es mayor que -10°C, más preferiblemente mayor que 0°C.

La presente invención finalmente también se relaciona con el uso de una capa piel según la invención para fabricar una pieza autosuportada que contiene la capa piel unida a una capa rígida de un sustrato. Este uso se caracteriza porque antes y/o después de haber unido la capa piel con la capa sustrato rígida se calienta a una temperatura que es mayor que la temperatura de ablandamiento menos 30°C, preferiblemente mayor que la temperatura de ablandamiento menos 20°C y más preferiblemente mayor que la temperatura de ablandamiento menos 10°C, de modo que se eliminan, al menos parcialmente, los pliegues que pueden haberse formado en la capa piel.

Otras particularidades y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de algunas realizaciones particulares del método, de la capa piel y de su uso según la presente invención. En la misma se hace

referencia a los dibujos anexos en los que: la única figura es una representación gráfica de la relación tangente delta-temperatura, la relación módulo de almacenamiento-temperatura y la relación módulo de pérdida-temperatura para un material piel de poliuretano fabricado según la invención y un material piel de poliuretano de referencia.

5 La invención se refiere a un método para producir una capa piel de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases que tiene una densidad media mayor que 400 kg/m^3 , en particular mayor que 600 kg/m^3 . La capa piel tiene preferiblemente un espesor medio (= volumen total dividido entre área de la superficie) el cual es mayor que 0,1 mm y preferiblemente mayor que 0,2 mm, pero menor que 5 mm, preferiblemente menor que 3 mm y más preferiblemente menor que 2 mm. El material de poliuretano de la capa piel tiene preferiblemente un módulo de flexión, medido según ASTM D790-03, más pequeño que 40 MPa y preferiblemente más pequeño que 35 MPa, y más preferiblemente más pequeño que 30 MPa

10 El material de poliuretano de la capa piel se prepara haciendo reaccionar una mezcla reactiva de precursores del poliuretano. Para producir la capa piel, la mezcla reactiva puede aplicarse pulverizándola o vertiéndola sobre una superficie de un molde o puede inyectarse en un molde cerrado según un procedimiento RIM (moldeo por inyección-reacción). Se prefiere la pulverización de la mezcla reactiva y puede hacerse por medio de las técnicas y boquillas de pulverización descritas en los documentos EP-B-0303305, EP-B-0389014, EP-B-1638696 y WO 2008/148419.

En el método según la presente invención, la mezcla reactiva está constituida por compuestos que comprenden:

- A) Uno o más compuestos tipo isocianato que tienen al menos dos grupos NCO que no están directamente unidos a un grupo aromático;
- B) Compuestos reactivos con los grupos isocianato que comprenden:
- 20 b1) Uno o más compuestos que contienen hidrógenos activos que tienen: grupos funcionales que comprenden grupos hidroxilo, amina y/o tiol; una funcionalidad nominal de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4; y un peso equivalente de entre 200 y 4000, preferiblemente de entre 800 y 2000;
- 25 b2) Uno o más agentes flexibilizantes que reducen el módulo de flexión del material de poliuretano, los cuales tienen un peso molecular entre 76 y 5000 y que contienen sólo un grupo reactivo con los grupos isocianato el cual reaccionará con un grupo isocianato de dichos compuestos tipo isocianato;
- b3) 1 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de dichos compuestos B reactivos con los grupos isocianato, de uno o más agentes de extensión de la cadena y/o agentes reticulantes que sólo tienen grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50% de los cuales son grupos hidroxilo primarios, un peso equivalente más pequeño que 200 y una funcionalidad de 2 a 6; y
- 30 b4) Uno o más iniciadores tipo amina los cuales forman un sistema co-catalítico con el componente catalizador C, los cuales tienen una funcionalidad de 2 a 6 y un peso equivalente menor que o igual a 200 y los cuales comprenden al menos un grupo NH_2 - o NH - alifático o alicíclico; y
- C) Uno o más catalizadores que comprenden en particular al menos un catalizador organometálico y/o al menos un catalizador tipo amina.

35 Estos compuestos pueden aplicarse mediante un procedimiento de una sola etapa, un procedimiento tipo prepolímero o un procedimiento tipo semi-prepolímero, los cuales son procedimientos bien conocidos por los expertos.

Usualmente, 100 partes en peso de los compuestos (B) reactivos con los grupos isocianato comprenden:

- 40 - 70 a 95 partes en peso, preferiblemente 80 a 92 partes en peso, de dichos compuestos (b1) que contienen hidrógenos activos;
- Al menos 1, preferiblemente al menos 2 y más preferiblemente al menos 3, pero menos que 20, preferiblemente menos que 15 partes en peso de dichos agentes flexibilizantes (b2);
- 1 a 30 partes en peso, preferiblemente 1 a 15 partes en peso, de dichos agentes de extensión de la cadena y/o reticulantes; y
- 45 - 1 a 30 partes en peso de dichos agentes iniciadores tipo amina.

Una característica esencial del método según la invención es que los agentes iniciadores tipo amina (b4) comprenden:

- 1) Una cantidad de uno o más agentes iniciadores reticulantes tipo amina los cuales tienen una funcionalidad de al menos 3; y

- 2) Una cantidad de uno o más agentes iniciadores extensores tipo amina, los cuales tienen una funcionalidad de 2 y un peso molecular de menos que 300 y que corresponden a la fórmula (I):



en la que:

- 5 R^1 es H o una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica, la cual está sustituida o no y la cual comprende uno o más heteroátomos o no, siendo R^1 preferiblemente H o un grupo alquilo de C1 a C6; y

R^2 es una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica la cual está sustituida o no, la cual comprende uno o más heteroátomos, tales como un átomo de O, S o N, o no y la cual comprende una cadena principal que une el grupo amino con el grupo hidroxilo y que al menos contiene dos átomos de carbono.

- 10 En la fórmula (I) del agente iniciador extensor tipo amina, R^1 es preferiblemente hidrógeno pero también puede ser un grupo alquilo C1 a C6, o más generalmente una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica, la cual está sustituida o no y la cual comprende uno o más heteroátomos, tales como átomos de O, S o N, no. El grupo orgánico puede, por ejemplo, comprender un aducto de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

- 15 En la presente memoria descriptiva, un grupo amina primario NH_2 se considera como un grupo funcional ya que después de la reacción con un grupo isocianato, el grupo urea resultante es considerablemente menos reactivo hacia otro grupo isocianato.

- Los elastómeros de poliuretanos producidos a partir de la mezcla reactiva anteriormente descrita son polímeros segmentados, los cuales consisten en segmentos blandos y segmentos duros. Los segmentos blandos están formados por el polioliol de mayor peso molecular (MW) y proporcionan al elastómero de poliuretano las requeridas flexibilidad y elasticidad. Los segmentos duros se forman mediante la reacción entre los compuestos (b3) y (b4) de bajo MW que contienen grupos hidroxilo y/o amina reactivos con los grupos isocianato, y los compuestos tipo isocianato, dando lugar a enlaces uretano y/o urea. Estos grupos uretano o urea muy polares proporcionan reticulaciones físicas mediante puentes de hidrógeno con los segmentos duros de moléculas vecinas, mediante lo cual se forma una fuerte asociación molecular entre los segmentos duros de diferentes cadenas de polímero. En los materiales elastómeros de poliuretanos producidos en el método según la presente invención las cadenas de polímero están además químicamente reticuladas por los agentes iniciadores reticulantes tipo amina usados y los agentes reticulantes opcionales con solo grupos funcionales hidroxilo (teniendo ambos una funcionalidad de 3 ó mayor) de modo que, en contraste con los poliuretanos termoplásticos, los poliuretanos reticulados no funden.

- En el método según la invención, la funcionalidad de dichos compuestos (A) tipo isocianato y de dichos compuestos (B) reactivos con los grupos isocianato y las cantidades relativas de estos compuestos tipo isocianato y compuestos reactivos con los grupos isocianato se seleccionan de modo que el peso molecular medio por reticulación (M_c) del material de poliuretano producido sea preferiblemente menor que 4000, más preferiblemente menor que 3000 y lo más preferiblemente menor que 2000, pero mayor que 700 y preferiblemente mayor que 900. El material elastómero de poliuretano es por tanto claramente un material termoestable formado por estructuras tipo red covalentemente reticuladas las cuales, una vez curadas, no se disuelven o fluyen sin la ruptura de los enlaces covalentes.

El peso molecular promedio por reticulación (M_c) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$M_c = \frac{\text{Peso de polímero}}{\sum (F_n \text{ real} - 2) \times \text{número de moles que reaccionan}}$$

En la que " F_n real", se refiere a la funcionalidad media en número de, o a la suma de los equivalentes reactivos divididos entre la suma de los moles, cada uno de los materiales reactivos de la formulación de polímero.

- 40 A bajas temperaturas, la temperatura de transición vítrea (T_g) de los dominios o fases de segmentos blandos influye en las propiedades mecánicas del polímero. A mayores temperaturas, la temperatura de transición vítrea o el punto de fusión (T_m : sólo para elastómeros termoplásticos) de las fases de segmentos duros determina el punto en el cual se disocian las reticulaciones físicas. Puesto que en el material reticulado, termoestable, de poliuretano producido en el método según la presente invención las fases de segmentos duros no funden tras la disociación de las reticulaciones físicas (puesto que las reticulaciones químicas aún permanecen), a esto se denomina en la presente memoria descriptiva como el ablandamiento de los segmentos duros. La extensión de las reticulaciones químicas o, en otras palabras, el peso molecular promedio por reticulación, determinarán además las propiedades por encima de la temperatura de ablandamiento (T_s).

- 50 Como consecuencia, la variación de los agentes extensores/reticulantes es una forma de influir en las propiedades térmicas de los elastómeros de poliuretanos.

El comportamiento térmico (elasticidad en función de la temperatura) está por tanto relacionado con la separación de fases entre los segmentos duros y blandos, así como con la relación entre las cantidades de estos segmentos. El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es un método de ensayo bien conocido para determinar el comportamiento térmico.

- 5 Las propiedades básicas obtenidas de un ensayo DMA incluyen el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y la tangente delta ($\tan \delta$), que es la relación del módulo de pérdida al módulo de almacenamiento (E''/E'). Esta relación es particularmente importante para elastómeros porque está relacionada con la capacidad del material para disipar energía en forma de calor. Con esta técnica pueden determinarse la temperatura de transición vítrea (T_g) de las fases de segmentos blandos y la temperatura de ablandamiento (T_s) de las fases de segmentos duros. La tan delta y los módulos de pérdida y de almacenamiento especificados en la presente memoria descriptiva se miden todos frente a la temperatura mediante el método de ensayo explicado adicionalmente en los ejemplos. Las temperaturas correspondientes a los valores máximos de los dos picos principales de la curva de tan delta se toman respectivamente como la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de ablandamiento (T_s) de la probeta ensayada.
- 10
- 15 En el método según la presente invención, la relación entre la cantidad de dichos agentes iniciadores extensores tipo amina y la cantidad de dichos agentes iniciadores reticulantes tipo amina es tal que la temperatura de ablandamiento es menor que 65°C y preferiblemente menor que 60°C. La temperatura de ablandamiento puede en particular ser menor que 55°C y más particularmente incluso menor que 50°C. Esta temperatura de ablandamiento es normalmente mayor que -10°C, y en particular mayor que 0°C, y se define como el valor máximo de la tan delta del material de poliuretano, determinada por un análisis mecánico dinámico (DMA) en función de la temperatura (a una frecuencia de 1 Hz, una velocidad de rampa de 3°C.min⁻¹ y una amplitud de 15 μm).
- 20

- La primera ventaja de una menor temperatura de ablandamiento T_s , es decir una temperatura de ablandamiento que sea menor que 65°C, y preferiblemente menor que 60°C, es que no se forman o se forman menos pliegues, y cuando todavía se forman pliegues en la capa piel tras desmoldar o manipular la piel, éstas pueden eliminarse o reducirse considerablemente sometiendo la piel a una temperatura que sea mayor que T_s menos 30°C, preferiblemente mayor que T_s menos 20°C y más preferiblemente mayor que T_s menos 10°C. Someter la capa piel a tal temperatura puede hacerse en el molde sobre el cual se ha formado la piel o en el molde usado para unir la capa piel con una capa sustrato prefabricada por medio de un adhesivo o preferiblemente por medio de una capa soporte intermedia de espuma.
- 25
- 30 Durante este procedimiento de espumación se ejerce una presión sobre la capa piel para que descansa o incluso se la empuja contra la superficie del molde caliente. Alternativamente, la capa sustrato también puede moldearse contra la parte posterior de la capa piel como, por ejemplo, se describe en los documentos EP-B-1126958 o EP-B-0642411. Asimismo, en este caso la capa piel es empujada con cierta presión contra la superficie del molde, la capa piel puede calentarse calentando la superficie del molde y/o aplicando un material sustrato caliente contra la capa piel.
- 35 Antes de unir la capa sustrato con la capa piel puede moldearse una capa soporte, la cual puede ser una capa de espuma u otra capa elastómera, contra la parte posterior de la capa piel, por ejemplo como se describe en el documento EP-A-2024413. Esta solicitud de patente europea describe especialmente la otra capa de espuma o capa elastómera y las propiedades y las formas de aplicarla sobre la parte posterior de la capa piel.

- En otra realización, la capa piel puede estar unida con la capa sustrato rígida posicionándola directamente sobre esta capa sustrato, es decir sin posicionar la capa piel primero sobre la superficie de un molde, de modo que descansa sobre la capa sustrato aplicándose un adhesivo entre la capa piel y la capa sustrato. En esta realización, la capa piel se calienta antes y/o durante y/o después de ser posicionada sobre la capa sustrato a una temperatura mayor que T_s menos 30°C, preferiblemente mayor que T_s menos 20°C y más preferiblemente mayor que T_s menos 10°C, pero menor que una temperatura que sea 40°C, preferiblemente 20°C, mayor que T_s . La capa piel es empujada con cierta presión contra la superficie de la capa sustrato cuando se aplica la capa piel sobre la capa sustrato y/o cuando se mantiene (opcionalmente en un estado algo estirado) contra la capa sustrato por medio de un adhesivo.
- 40
- 45

- Una segunda ventaja de que la temperatura de ablandamiento T_s sea reducida a menos que 65°C, y preferiblemente menos que 60°C, es que se ha encontrado que se correlaciona con un menor módulo de flexión (mayor flexibilidad) y con una mejor sensación háptica o táctil de la capa piel.
- 50

- La reducción del módulo de flexión es especialmente requerida cuando se reemplaza el catalizador de plomo en formulaciones reactivas de PU por un catalizador organometálico exento de plomo. Se sabe que las formulaciones de PU que contienen un catalizador organometálico de Pb producen pieles muy flexibles. Lo mismo es verdad cuando se reemplazan, al menos parcialmente, compuestos convencionales basados en petróleo que contienen hidrógenos activos por un poliol derivado de una fuente renovable, en particular de un aceite natural.
- 55

Como la demanda del consumidor de productos “más verdes” o “basados en biomasa” continúa creciendo, se han realizado varios intentos para reemplazar parte de los polioles basados en petróleo por polioles “basados en biomasa” o “más verdes”. Como resultado, sería más ventajoso reemplazar los polioles basados en petróleo, que se usan en la producción de elastómeros y espuma basadas en uretanos, con polioles más versátiles, renovables y

más medioambientalmente amigables, de aquí en adelante denominados en la presente memoria NOP (Poliolos de Aceites Naturales). En la presente memoria, la expresión "poliol de aceite natural" o "poliol derivado de aceites naturales" se usa para referirse a compuestos que tienen grupos reactivos con los grupos isocianatos (grupos hidroxilo y/o amina y/o tiol) que se aíslan de, se derivan de/se basan en o se fabrican a partir de recursos renovables tales como aceites naturales, que incluyen aceites animales y/o vegetales y/o algas, preferiblemente aceites vegetales. Ejemplos de aceites vegetales y animales (naturales y/o genéticamente modificados) que pueden incluirse incluyen, pero no se limitan a, aceite de soja, aceite de ricino, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de semillas de algodón, aceite de palma, aceite de anacardo, aceite de colza, aceite de tung, aceite de pescado o una mezcla de cualquiera de estos aceites. Los grupos reactivos con los grupos isocianato pueden introducirse mediante aire u oxígeno en varios compuestos orgánicos. Con frecuencia, una insaturación en el aceite natural o en productos aislados a partir del mismo se convierte en grupos hidroxilos o en un grupo que puede subsiguientemente hacerse reaccionar con un compuesto que tiene los grupos reactivos con los grupos isocianato tal que se obtiene un NOP. Cuando se usa un NOP de contenido muy renovable, las propiedades mecánicas son usualmente negativamente afectadas. Cuando aumenta la concentración de NOP el módulo de flexión aumenta (disminuye la elongación). Esta tendencia es incluso más pronunciada cuando el material experimenta un envejecimiento típico mediante calor seco de 500 h a 120°C. Este fenómeno de aumento de la rigidez está limitando el uso de mayores concentraciones de NOPs para capas piel debido a su influencia negativa en el tacto y en cuestiones de envasado, limitando así el aumento del contenido renovable. Una posible forma de mejorar las propiedades es usar una combinación de NOPs. Tal enfoque puede usarse para incluir una mayor proporción de un NOP que la que puede incluir uno de los polioles individuales de fuentes naturales de la combinación cuando se usa solo, o tal combinación da lugar a propiedades físicas más deseables de un mayor nivel de contenido renovable en un elastómero de poliuretano resultante que cualquier componente de la combinación solo. Tal combinación de diferentes polioles de aceites naturales exhibe propiedades satisfactorias a mayores valores de recursos renovables. Las propiedades y/o el procesado son mejorados en comparación con esencialmente el mismo producto final fabricado usando uno de los polioles de aceites naturales solo en una cantidad igual a la de la combinación (véase el documento WO 2009/020774 A1).

Aún a mayores cantidades de recursos renovables está apareciendo el fenómeno de aumento de la rigidez anteriormente mencionado de modo que el aumento de flexibilidad que puede obtenerse mediante el método según la presente invención se aplica ventajosamente a la producción de capas piel de poliuretanos en las que se usan uno o más NOPs.

En la presente memoria descriptiva, en particular se define un poliol derivado de una fuente renovable como un poliol que tiene un contenido de carbono renovable total a carbono total, obtenido mediante un análisis ASTM D6866, de al menos 5%, preferiblemente de al menos 10% y más preferiblemente de al menos 20%.

En el método según la presente invención, la temperatura de ablandamiento T_s , y por tanto también el módulo de flexión, se controla variando la relación entre la cantidad de dichos agentes iniciadores extensores tipo amina y la cantidad de dichos agentes iniciadores reticulantes tipo amina de modo que la temperatura de ablandamiento T_s sea menor que 65°C. Se encontró que el uso de los agentes iniciadores extensores tipo amina de fórmula (I) permite aumentar la relación de agentes iniciadores extensores tipo amina a agentes iniciadores reticulantes tipo amina para reducir la temperatura de ablandamiento, y el módulo de flexión, sin, o con un mínimo efecto sobre las propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgarro y la resistencia a la tracción de la capa piel.

El o los iniciadores extensores tipo amina preferiblemente comprenden un α,ω -aminohidroxi(óxido de alqueno) $_n$, siendo n de 2 a 7, en particular diglicolamina (DGA) y/o triglicolamina, y/o un aminoalcohol, en particular 2-amino-etanol, 3-amino-2-propanol (IPA), 3-amino-1-propanol (3-APROP), 2-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol (5-APENT), 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-amino-1-butanol (2-ABUT) y/o N-metil-etanolamina (MEA).

Los compuestos B reactivos con los grupos isocianato comprenden, por 100 partes en peso de los mismos, preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 1, y lo más preferiblemente al menos 1,5 partes en peso de uno o más de los iniciadores extensores tipo amina de fórmula (I). La cantidad total de estos uno o más iniciadores extensores tipo amina de fórmula (I) es preferiblemente menos que 20, más preferiblemente menos que 10 partes en peso, por 100 partes en peso de los compuestos B reactivos con los grupos isocianato.

Como ya se describió anteriormente en la presente memoria, el compuesto B reactivo con los grupos isocianato también comprende iniciadores reticulantes tipo amina los cuales tienen una funcionalidad igual o mayor que 3, pero menos que o igual que 6. Ejemplos de tales iniciadores reticulantes tipo amina son diisopropanolamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol y dietanolamina. El iniciador reticulante tipo amina es dietanolamina (DEOA). Los compuestos B reactivos con los grupos isocianato comprenden, por 100 partes en peso de los mismos, preferiblemente al menos 1, preferiblemente al menos 2, y más preferiblemente al menos 3 partes en peso de uno o más iniciadores reticulantes tipo amina. La cantidad total de estos uno o más iniciadores reticulantes tipo amina es preferiblemente menos que 10, más preferiblemente menos que 8, y lo más preferiblemente menos que 6 partes en peso, por 100 partes en peso de los compuestos B reactivos con los grupos isocianato.

Con vistas a mantener las propiedades mecánicas deseadas (resistencia al desgarro y resistencia a la tracción, por ejemplo) y de la deseada reducción de la temperatura de ablandamiento T_s del material elastómero de poliuretano, los iniciadores tipo amina (b4) tienen una funcionalidad media en número que preferiblemente es mayor que 2,0, más preferiblemente mayor que 2,1 mientras que su funcionalidad media en número es preferiblemente más pequeña que 3,0, más preferiblemente más pequeña que 2,9.

Los iniciadores tipo amina también puede comprender uno o más iniciadores extensores tipo amina los cuales no son de fórmula (I), tal como por ejemplo etilendiamina, isoforonadiamina, N,N'-dimetil-etilendiamina y N,N'-dietil-etilendiamina. Los compuestos reactivos con los grupos isocianato están sin embargo preferiblemente exentos de tales iniciadores extensores tipo amina o comprenden, por 100 partes en peso, preferiblemente menos que 1 parte en peso, más preferiblemente menos que 0,5 partes de los mismos.

Como ya se explicó anteriormente en la presente memoria, una característica esencial del método según la presente invención es el uso de uno o más agentes flexibilizantes, en combinación con el iniciador extensor tipo amina, con vistas a los efectos sinérgicos que pueden obtenerse mediante esta combinación sobre la disminución de la temperatura de ablandamiento T_s , y por tanto también sobre la reducción del módulo de flexión. El agente flexibilizante comprende al menos un grupo reactivo con los grupos isocianato que asegura que el agente flexibilizante esté covalentemente incorporado en la red de poliuretano. Los agentes flexibilizantes más adecuados comprenden sólo un grupo reactivo con los grupos isocianato. Sin embargo, otros agentes flexibilizantes pueden contener uno o más de otros grupos reactivos con los grupos isocianato, los cuales no participan sustancialmente en la formación de la red de poliuretano, por ejemplo debido a impedimentos estéricos.

El agente flexibilizante puede comprender alcoholes alcoxilados, en particular alcoholes terpénicos alcoxilados como se describe en el documento US-A-4383050, monoaminas tales como octilamina, estearilamina, N-metilestearilamina, pirrolidina, piperidina o ciclohexilamina, y monoalcoholes como 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, estearilalcohol, los diversos alcoholes amílicos, ciclohexanol, etc.

Al menos uno de los agentes flexibilizantes usados preferiblemente contiene una cadena de poliéter que comprende unidades de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de tetrametileno, o una mezcla de dos o más de estas unidades en una secuencia mixta, en bloques o al azar. El agente flexibilizante más preferiblemente comprende preferiblemente un monoalquiléter de polietilenglicol, polipropilenglicol o poli(tetrametilen éter)glicol.

El peso molecular del agente flexibilizante está preferiblemente comprendido entre 150 y 2000, y preferiblemente entre 200 y 1500. Preferiblemente, tiene una porción de cola, la cual está exenta de grupos reactivos con los grupos isocianato y la cual tiene un peso molecular de al menos 75, preferiblemente de al menos 150 y más preferiblemente de al menos 200.

El agente flexibilizante puede añadirse a la mezcla de polioles. Sin embargo, también puede añadirse a al menos un compuesto tipo poliisocianato de modo que formará con el mismo un producto de reacción que comprende al menos un grupo NCO libre, lo cual asegura que el agente flexibilizante está covalentemente incorporado en la red de poliuretano.

Además de los iniciadores tipo amina y del agente flexibilizante, la mezcla reactiva además comprende los agentes extensores de la cadena y/o reticulantes de bajo peso molecular (b3) que tienen sólo grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50% de los cuales con grupos hidroxilo primarios, tienen un peso equivalente más pequeño que 200 y una funcionalidad de 2 a 6. Los agentes reticulantes o agentes de extensión de la cadena típicos preferidos son etilenglicol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, trimetiloetano, pentaeritrol, bisfenol A y ciclohexanodimetanol, y también posibles productos de adición de todos estos ejemplos con menos que 5 ó con 5 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno por mol de agente de extensión de la cadena/agente reticulante.

Preferiblemente, los agentes de extensión de la cadena y/o agentes reticulantes (b3) tienen una funcionalidad media en número que es igual a o mayor que 2 y más pequeña que 2,5, y la cual es preferiblemente más pequeña que 2,3 y lo más preferiblemente más pequeña que 2,1. El componente agente de extensión de la cadena/agente reticulante está por lo tanto preferiblemente sustancialmente exento de agentes reticulantes. Los compuestos reactivos con los grupos isocianatos comprenden además el uno o más compuestos (b1) que contienen hidrógenos activos los cuales tienen un peso molecular mayor, más particularmente un peso equivalente de entre 200 y 4000 y una funcionalidad nominal de 2 a 8.

Estos compuestos que contienen hidrógenos activos son preferiblemente poliéter polioles con grupos OH terminales preparados por poliadición de óxido de propileno y/u óxido de etileno con iniciadores de bajo peso molecular con grupos OH-, NH- y/o NH₂ y que tienen una funcionalidad de 2 a 8. Esta funcionalidad corresponde a la funcionalidad nominal del poliéter poliol.

En lugar de, o además de, los grupos OH, los compuestos que contienen hidrógenos activos también pueden contener grupos NH o NH₂ reactivos con los grupos isocianato. Ejemplos de tales compuestos son los denominados Jeffamines®.

Otros tipos de compuestos que contienen hidrógenos activos son los poliéster polioles, productos de condensación tipo éster de ácidos carboxílicos con polialcoholes de bajo peso molecular que tienen una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, que corresponde a la funcionalidad nominal del poliéster polioli.

5 Otros compuestos que contienen hidrógenos activos son los politetrametileno éter glicoles (PTMG), los cuales son politetrahidrofurano con 100% de grupos OH primarios, y los cuales tienen una funcionalidad nominal de 2 y un índice de hidroxilo de 35 a 200.

Preferiblemente, los compuestos (b1) que contienen hidrógenos activos tienen una funcionalidad nominal media en número que es mayor que 2,2, preferiblemente mayor que 2,5, pero más pequeña que 6, preferiblemente más pequeña que 4.

10 Los compuestos usados para fabricar o componer la mezcla reactiva también comprenden uno o más compuestos (A) tipo isocianato. Un rasgo esencial de los compuestos tipo isocianato es que comprenden al menos dos grupos NCO los cuales no están directamente unidos a un grupo aromático. De esta forma, el material de poliuretano obtenido puede hacerse estable a la luz. El componente isocianato comprende preferiblemente monómeros o trimeros de IPDI (isoforonadiisocianato) o una mezcla de los mismos, mezcla de monómeros/trimeros de IPDI que
15 preferiblemente tiene un contenido de NCO de entre 24,5 y 34% en peso. Opcionalmente, también se puede usar un prepolímero de isocianato, en el que una porción de los grupos NCO ya ha reaccionado con un compuesto que contiene hidrógenos activos. En lugar de IPDI pueden usarse otros isocianatos tales como TMXDI, HDI, H6XDI y H12MDI o sus derivados. Estos isocianatos están descritos en el documento EP-B-0379246.

20 La composición también puede contener aditivos apropiados, que incluyen, a modo de ejemplo y sin limitación, cualquier combinación de los siguientes: agentes estabilizantes térmicos y frente a la luz ultravioleta, agentes estabilizantes del PH, agentes antioxidantes, agentes de mateado, tensioactivos, negro de humo, agentes tixotrópicos (por ejemplo, sílice amorfa), y cargas tales como partículas de arcillas.

25 El catalizador o los catalizadores incluidos en la mezcla reactiva pueden contener todos los catalizadores descritos en el documento EP-B-0379246 pero preferiblemente están exentas de plomo. Estos catalizadores incluyen catalizadores tipo compuestos orgánicos de bismuto, catalizadores tipo compuestos orgánicos de estaño (que incluyen carboxilatos de Sn (IV), carboxilatos de dialquildiestannoxano y haluros de alquilestaño) y los denominados catalizadores alcalinos (tales como diazobiciclo-alquenos). Catalizadores organometálicos especiales, que incluyen también los catalizadores tipo compuestos orgánicos de cinc, que pueden usarse para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles se describen adicionalmente en el documento WO 2004/000905.

30 En el método según la invención se hace preferiblemente uso de al menos un catalizador tipo compuesto orgánico de bismuto (III), más particularmente de octoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, oleato de bismuto, 12-hidroxiestearato de bismuto o ricinoleato de bismuto. Aunque también es posible usar un catalizador tipo compuesto orgánico de estaño, la mezcla reactiva está preferiblemente sustancialmente exenta de estaño o contiene menos que 600, preferiblemente menos que 400 y más preferiblemente menos que 200 ppm del elemento estaño con vistas
35 a reducir la cantidad de metales pesados en el elastómero de poliuretano y/o la emisión de compuestos orgánicos volátiles.

El aumento del tiempo de curado, que puede ser debido al uso de un sistema catalizador exento de estaño (o sustancialmente exento de estaño), puede obviarse produciendo una capa piel de poliuretano aromático contra la parte posterior de la primera capa piel, como se describe en el documento WO 2007/137623.

40 Es muy deseable usar poliisocianatos aromáticos en vista de su mayor reactividad en comparación con los poliisocianatos alifáticos y en vistas de las mejores propiedades mecánicas (por ej., resistencia a la tracción, elongación y resistencia al desgarro) de los elastómeros de poliuretanos obtenidos con estos poliisocianatos aromáticos no estables a la luz.

Ejemplos

45 En los ejemplos se han usado las siguientes materias primas:

- Polioli 1: Caradol ET 36-17 (Shell) el cual es un producto de adición de glicerol, óxido de propileno y óxido de etileno que tiene un peso equivalente de aproximadamente 1600 y un contenido de OH primarios de aproximadamente 85%;
- NOP 1. NiOH 5000 (Cargill) fabricado principalmente de aceite de soja;
- 50 - NOP 2: Lupranol Balance 50 (BASF) el cual es un producto de adición de aceite de ricino, óxido de propileno y óxido de etileno;
- ISO: trimero de IPDI disuelto en IPDI;

- PA-Bi: aditivos añadidos al componente polioliol que comprenden una mezcla de antioxidantes, pigmentos, agente captador de agua, agente estabilizante y catalizador tipo compuesto orgánico de bismuto;
- 5 - PA-Bi/A: aditivos añadidos al componente polioliol que comprenden una mezcla de antioxidantes, pigmentos, agente captador de agua, agente estabilizante, catalizador tipo compuesto orgánico de bismuto y catalizador tipo amina;
- IA: aditivos añadidos al componente isocianato que comprenden una mezcla de antioxidantes;
- IA-Sn: aditivos añadidos al componente isocianato que comprenden una mezcla de antioxidantes y un catalizador tipo compuesto orgánico de estaño;
- 10 - EG: etilenglicol;
- DEOA: dietanolamina;
- DGA: diglicolamina;
- IPA: 3-amino-2-propanol;
- 3-APROP: 3-amino-1-propanol;
- 15 - 5-APENT: 5-amino-1-pentanol;
- AMP: 2-amino-2-metil-1-propanol;
- 2-ABUT: 2-amino-1-butanol;
- MEA: N-metil-etanolamina;
- 20 - P350, P500 y P750: metoxi-poli(etilenglicoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 350, 500 y 750 g/mol, respectivamente.

La funcionalidad media en número de las combinaciones de iniciadores tipo amina se ha indicado en la tablas mediante "f_{ai}".

Procedimiento general de mezclado manual

- 25 El componente polioliol y el componente isocianato, los cuales se almacenan a aproximadamente 20°C, se añaden uno a otro y se mezclan durante 8 a 10 segundos. La mezcla obtenida se vierte en una superficie plana de un molde calentada a una temperatura de aproximadamente 60-65°C y previamente tratada con un agente de desprendimiento del molde. La mezcla reactiva se distribuye con una espátula en una capa fina que tiene un espesor sustancialmente uniforme de 1-1,4 mm.

Métodos de ensayo

- 30 Densidad (kg/m³): ISO 1183 (02/2004)
 Shore A: Shore A 3 s según DIN 53505 (08/2000)
 Reactividad (s): Tiempo de fibra
 Elong(1) (%). Elongación según ISO 37-1 (07/2005)
 Elong(1)HA (%). Elong(1) después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas
- 35 Elong(2) (%). Elongación según DIN e ISO 527-3/2/100
 Elong(2)HA (%). Elong(2) después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas
 Tens(1) (N/mm²): Resistencia a la tracción según ISO 37-1 (07/2005)
 Tens(1)HA (N/mm²): Tens(1) después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas
 Tens(2) (N/mm²): Resistencia a la tracción según DIN e ISO 527-3/2/100
- 40 Tens(2)HA (N/mm²): Tens(2) después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas
 Desgarro(1) (N/cm): Resistencia al desgarro según ISO 34-1-A (03/2004)

Desgarro(1)HA (N/cm): Desgarro(1) después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas

Desgarro(2) (N/cm): Resistencia al desgarro según ISO 34-1-B(b) (03/2004)

Desgarro(2)HA (N/cm): Desgarro(2) después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas

FlexMod (MPa): Módulo de flexión según ASTM D790 IB

5 FlexModHA (MPa): Módulo de flexión después de envejecimiento mediante calor seco a 120°C durante 500 horas

T_g (°C): Temperatura de transición vítrea medida por análisis DMA

T_s (°C): Temperatura de ablandamiento medida por análisis DMA

AbsAgua: Absorción de agua según RIM/T.015.5 (04/2008) expresada como cambio de peso en %.

10 La temperatura de transición vítrea T_g y la temperatura de ablandamiento T_s se determinan por medio de un aparato DMA Q800 de TA Instruments. Una pieza rectangular de muestra, que tiene un espesor de aproximadamente 1 mm, una anchura de aproximadamente 2,6 mm y una longitud de aproximadamente 15 mm, se somete a una deformación oscilatoria a una frecuencia de 1 Hertz y una amplitud de 15 μ m. Se recogen datos en el intervalo de temperatura de -100°C a +100°C con un incremento de temperatura de 3°C/min. Antes de que la muestra sea sometida a esta deformación oscilatoria, se equilibra durante 10 minutos a -100°C. Se obtienen gráficos del módulo de pérdida frente a la temperatura, del módulo de almacenamiento frente a la temperatura y de la tan delta frente a la temperatura.

Tabla 1: Formulaciones del ejemplo de referencia 1, ejemplos comparativos 1-2 y ejemplos 1-2, todas con un polioli estándar y catálisis de Bi/Sn

	Ref. 1	Comp. 1	Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2
Mezcla de polioles					
Poliol 1	76	76	76	76	76
NOP 1					
NOP 2					
DEOA	6	5	6	5	5
EG	4	4	4	4	4
DGA		1,5		1,5	
MEA					1
f_{ai}	3,0	2,77	3,0	2,77	2,83
PA-Bi	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Mezcla de isocianatos					
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500			5	5	5
IA-Sn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

20 El peso molecular medio por reticulación M_c del material poliuretano producido en el ejemplo 1 es igual a 1110.

Tabla 2: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 1

	Ref. 1	Comp. 1	Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2
Densidad	1,00	1,02	1,00	1,02	1,00
Shore A	76	81	79	79	81

	Ref. 1	Comp. 1	Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2
Reactividad	19	17	20	36	20
Elong(1)	88	88	105	122	106
Elong(1)HA	129	133	143	129	160
Elong(2)	118	153	151	176	129
Elong(2)HA	206	225	223	227	245
Tens(1)	6,6	5,9	5,7	5,9	5,9
Tens(1)HA	5,6	5,7	4,2	3,8	4,5
Tens(2)	5,1	5,3	4,7	4,6	4,4
Tens(2)HA	4,3	4,6	3,4	3,3	3,5
Desgarro(1)	45,8	50,8	46,2	42,2	45,9
Desgarro(1)HA	44,5	49,5	44,4	42,7	48,8
Desgarro(2)	19,6	20,2	18,8	17,7	20
Desgarro(2)HA	16,2	16,9	14,7	13,2	14,9
FlexMod	45,9	44,5	38,1	28,1	37,
	0%	-3%	-17%	-39%	-18%
FlexModHA	34,6	31,3	25,0	21,3	20,6
T _g	-52,9	-55,8	-56,4	-56,3	-56,1
T _s	67,5	64,1	63,2	53,8	56,6
	0%	-5%	-6%	--20%	-16%
AbsAgua	4,2	4,1	4,8	5,5	4,7

Estos ensayos muestran que las propiedades mecánicas de las capas piel producidas se mantienen bastante buenas cuando se añade el agente flexibilizante P500 y cuando se reemplaza al mismo tiempo una porción del iniciador reticulante tipo amina DEOA por el iniciador extensor tipo amina DGA. Tanto P500 como DGA tienen un efecto depresor sobre T_s. El efecto depresor mediante la combinación de P500 y DGA es mayor que la suma de ambos efectos, de modo que parece que hay un efecto sinérgico entre P500 y DGA sobre la temperatura de ablandamiento T_s. Aunque el efecto individual de MEA sobre T_s no ha sido medido, puede suponerse que será del mismo orden de magnitud que el efecto de DGA (puesto que ambos implican el reemplazamiento de una porción del agente reticulante DEOA por un agente de extensión de la cadena), de modo que parece que también hay un efecto sinérgico entre P500 y MEA sobre la temperatura de ablandamiento T_s. En contraste con la temperatura de ablandamiento T_s, la temperatura de transición vítrea T_g casi no es afectada por la adición del agente flexibilizante, incluso no en combinación con el iniciador extensor tipo amina DGA o MEA.

El módulo de flexión es claramente reducido mediante la adición del agente flexibilizante P500. Asimismo, el reemplazamiento del agente reticulante DEOA por el agente de extensión DGA da lugar a una reducción del módulo de flexión; sin embargo, la combinación de P500 y DGA da lugar a una reducción mucho mayor lo que indica que existe un efecto sinérgico entre P500 y DGA sobre el módulo de flexión de la capa piel. No se probó que existiera tal efecto sinérgico entre P500 y el iniciador extensor tipo amina MEA. Sin embargo, pudo conseguirse una reducción adicional del módulo de flexión reemplazando una porción de DEOA con MEA a la vez que se evitaban, o al menos se reducían, los efectos negativos que se obtienen aumentando el contenido de P500 de la mezcla reactiva.

La figura adjunta ilustra el módulo de almacenamiento frente a la temperatura, gráfico 1, el módulo de pérdida frente a la temperatura, gráfico 2, y la tan delta frente a la temperatura, gráfico 3, obtenidos mediante el análisis por DMA del ejemplo de referencia Ref. 1 y del ejemplo 1. A la temperatura de transición vítrea tanto el gráfico del módulo de pérdida como el de la tan delta muestran un pico mientras que el módulo de almacenamiento muestra una brusca caída debido al aumento de la movilidad entre las cadenas de polímero, más particularmente entre los segmentos

- 5 blandos de poliéter de las mismas. En la temperatura de ablandamiento T_s , no puede verse ningún pico en el gráfico del módulo de pérdida ni una brusca caída en el gráfico del módulo de almacenamiento. Sin embargo, el gráfico de la tan delta frente a la temperatura muestra un pico bastante ancho, cuyo máximo se alcanza a la temperatura de ablandamiento. A pesar del hecho de que el módulo de almacenamiento no muestra ninguna caída brusca a la temperatura de ablandamiento, se ha encontrado que a la temperatura de ablandamiento tiene que conseguirse un cambio importante en los enlaces físicos entre las cadenas de polímero ya que cuando se calienta la capa piel a una temperatura igual a esta temperatura de ablandamiento, o incluso a una temperatura algo menor, más particularmente a una temperatura que sea 10, 20 ó incluso 30°C menor, los pliegues formados en la capa piel pueden eliminarse bastante fácilmente.
- 10 Tabla 3: Formulaciones del ejemplo de referencia 2, ejemplos comparativos 3-4 y ejemplos 3-4, todas con una combinación de un polioli estándar y polioles “verdes” y con catálisis de Bi/Sn

	Ref. 2	Comp. 3	Comp. 4	Ej. 3	Ej. 4
Mezcla de polioles					
Poliol 1	31	31	31	31	31
NOP 1	15	15	15	15	15
NOP 2	30	30	30	30	30
DEOA	5	4	5	4	4
EG	4	4	4	4	4
DGA		1,5		1,5	
MEA					1
f_{ai}	3,0	2,73	3,0	2,73	2,8
PA-Bi	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Mezcla de isocianatos					
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500			5	5	5
IA-Sn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

Tabla 4: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 3

	Ref. 2	Comp. 3	Comp. 4	Ej. 3	Ej. 4
Densidad	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
Shore A	80	79	77	72	73
Reactividad	21	23	27	29	24
Elong(1)	89	85	106	112	111
Elong(1)HA	54	72	94	96	107
Elong(2)	114	138	125	155	147
Elong(2)HA	89	134	137	159	183
Tens(1)	6,1	5,4	5,6	4,9	5,2
Tens(1)HA	4,2	4,5	3,6	3,6	3,7
Tens(2)	4,8	4,8	4,2	4,1	4,2

ES 2 516 891 T3

	Ref. 2	Comp. 3	Comp. 4	Ej. 3	Ej. 4
Tens(2)HA	3,5	3,9	2,9	2,8	3,0
Desgarro(1)	46,2	45,4	40,2	41,8	42,4
Desgarro(1)HA	39,8	42,9	38,5	37,3	37,4
Desgarro(2)	18,9	18,7	17,3	16,9	16,7
Desgarro(2)HA	17,2	18	14,7	13,9	14
FlexMod	43,0	37,5	31,9	18,4	26,5
	0%	-13%	-26%	-57%	-38%
FlexModHA	80,5	67,4	50,1	43,0	36,4
T _g	-46,8	-50,2	-52,5	-51,1	-47,7
T _s	56,5	49,2	52,1	36,8	44,0
	0%	-13%	-8%	-35%	-22%
AbsAgua	2,9	2,8	3,3	3,0	3,5

5 En las formulaciones “verdes”, se usó menos DEOA ya que los polioles “verdes” dan lugar a un módulo de flexión algo mayor. Esto fue compensado reduciendo la cantidad de DEOA. Los ensayos muestran que se obtienen efectos similares mediante P500, DGA y MEA cuando se usa una mezcla reactiva de poliuretanos en la que una porción del poliol estándar ha sido reemplazada por una combinación de NOPs (Polioles de Aceites Naturales). Más particularmente, se observó un efecto sinérgico para la combinación de DGA y P500 y para la combinación de MEA y P500 sobre la disminución de la temperatura de ablandamiento T_s.

10 Los siguientes ejemplos demostrarán el efecto de una mayor cantidad de DGA y de una cantidad correspondientemente disminuida de DEOA sobre la temperatura de ablandamiento y el módulo de flexión. Los ensayos de las tablas 5 y 6 se han llevado a cabo con un catalizador de Bi el cual está exento de Sn.

Tabla 5: Formulaciones del ejemplo de referencia 3 y de los ejemplos 5-9, todas con un poliol estándar y con catálisis de Bi exento de Sn

	Ref. 3	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Mezcla de polioles						
Poliol 1	76	76	76	76	76	76
NOP 1						
NOP 2						
DEOA	6	5	4	3	2	1
EG	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5	3,0	4,5	6,0	7,5
f _{ai}	3,0	2,77	2,57	2,4	2,25	2,11
PA-Bi/A	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
Mezcla de isocianatos						
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500		5	5	5	5	5
IA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 6: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 5

	Ref. 3	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Reactividad	22	23	17	19	18	18
Elong(2)	122	184	223	240	287	298
Elong(2)HA	215	323	342	351	349	n.a.
Tens(2)	5,3	4,7	4,7	4,5	4,2	3,9
Tens(2)HA	4,5	4,5	4,6	4,9	5,1	n.a.
Desgarro(2)	16,4	16,9	15,7	15,9	17,2	14,5
Desgarro(2)HA	14,8	14,8	15,6	15,8	15	n.a.
FlexMod	52,6	35,8	29,5	23,9	18,1	14,1
	0%	-32%	-44%	-55%	-66%	-73%
FlexModHA	19,1	15,4	14,2	13,3	15,4	n.a.
T _g	-58,4	-58,9	-57,6	-59,6	-57,4	-58,2
T _s	61,4	54,1	49,1	45,3	40,4	35,0
	0%	-12%	-20%	-26%	-34%	-43%

Estos ensayos muestran que la temperatura de ablandamiento T_s y el módulo de flexión pueden disminuirse reemplazando una gran porción del iniciador reticulante tipo amina DEOA por el iniciador extensor tipo amina, en particular por DGA, a la vez que se aumenta la elongación. Sorprendentemente, en estos ensayos las propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgarro y la resistencia a la tracción son poco afectadas. En comparación con los resultados de las formulaciones de las tablas 1 y 2, la combinación de agente flexibilizante y DGA tiene aparentemente un efecto algo más pequeño sobre el módulo de flexión y la temperatura de ablandamiento en formulaciones exentas de Sn que en formulaciones con catálisis de Bi/Sn.

5

Efectos similares han sido obtenidos para las formulaciones en las que una porción del polioli estándar es reemplazada por la combinación de polioles “verdes”. Los resultados de estos ensayos se dan en las siguientes tablas 7 y 8.

10

Tabla 7: Formulaciones del ejemplo de referencia 4 y de los ejemplos 10-13, todas con una combinación de un polioli estándar y polioles “vedes” con una catálisis de Bi exento de Sn

	Ref. 4	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Mezcla de polioles					
Poliol 1	31	31	31	31	31
NOP 1	15	15	15	15	15
NOP 2	30	30	30	30	30
DEOA	5	4	3	2	1
EG	4	4	4	4	4
DGA		1,5	3,0	4,5	6,0
f _{ai}	3,0	2,73	2,5	2,31	2,14
PA-Bi/A	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
Mezcla de isocianatos					
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1

ES 2 516 891 T3

	Ref. 4	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
P500		5	5	5	5
IA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 8: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 7

	Ref. 4	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Reactividad	27	25	25	25	28
Elong(2)	115	159	163	177	154
Elong(2)HA	206	240	269	278	312
Tens(2)	4,9	4,2	3,9	3,5	4,0
Tens(2)HA	4,1	3,9	3,9	3,7	4,1
Desgarro(2)	16,6	14,9	15,4	13,6	14,1
Desgarro(2)HA	16,0	14,4	14,5	15,4	17,2
FlexMod	47,1	23,9	21,2	16,8	15,7
	0%	-49%	-55%	-64%	-67%
FlexModHA	33	23,5	22,8	21,2	23,7
T _g	-50,7	-49,7	-49,4	-48,4	-46,6
T _s	55,6	39,1	36,6	31,2	23,9
	0%	-30%	-34%	-44%	-57%

- 5 En los siguientes ejemplos se ha demostrado el efecto de iniciadores extensores tipo amina de fórmula (I), diferentes de DGA y MEA, en formulaciones que están exentas de Sn y las cuales contienen un polioli estándar (tablas 9 y 10) o una combinación de un polioli estándar con polioles "verdes" (tablas 11 y 12).

Tabla 9: Formulaciones del ejemplo de referencia 4 y de los ejemplos 14-19, todas con una combinación de un polioli estándar y con una catálisis de Bi exento de Sn

	Ref. 4	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
Mezcla de polioles							
Poliol 1	76	76	76	76	76	76	76
NOP 1							
NOP 2							
DEOA	6	5	5	5	5	5	5
EG	4	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5					
IPA			1,0				
3-APROP				1,0			
5-APENT					1,5		
AMP						1,3	

ES 2 516 891 T3

	Ref. 4	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
2-A-BUT							1,3
f _{ai}	3,0	2,77	2,83	2,83	2,77	2,79	2,79
PA-Bi/A	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
Mezcla de isocianatos							
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500		5	5	5	5	5	5
IA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 10: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 9

	Ref. 4	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
Reactividad	20	20	20	22	22	22	19
Elong(2)	142	159	157	164	176	181	160
Elong(2)HA	227	295	275	284	264	331	298
Tens(2)	5,5	4,9	5,0	4,5	4,5	4,3	4,8
Tens(2)HA	5,2	4,5	4,3	4,4	4,4	4,1	4,6
Desgarro(2)	18,7	18,0	18,3	16,7	16,9	17,7	17,5
Desgarro(2)HA	15,3	14,9	14,8	15,1	14,1	14,1	15,6
FlexMod	50,4	43,1	41,2	35,7	34,5	42,2	54,5
	0%	-14%	-18%	-29%	-32%	-16%	+8%
FlexModHA	33,2	25,9	26,8	23,8	23,4	20,5	25,1
T _g	-54,7	-56,7	-55,1	-56,0	-55,6	-56,4	-56,0
T _s	60,4	52,1	54,9	51,8	51,5	52,5	51,6
	0%	-14%	-9%	-14%	-15%	-13%	-15%

5 Tabla 11: Formulaciones del ejemplo de referencia 5 y de los ejemplos 20-25, todas con una combinación de un polirol estándar y con una catálisis de Bi exento de Sn

	Ref. 5	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25
Mezcla de poliroles							
Poliol 1	31	31	31	31	31	31	31
NOP 1	15	15	15	15	15	15	15
NOP 2	30	30	30	30	30	30	30
DEOA	5	4	4	4	4	4	4
EG	4	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5					
IPA			1,0				

ES 2 516 891 T3

	Ref. 5	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25
3-APROP				1,0			
5-APENT					1,5		
AMP						1,3	
2-A-BUT							1,3
f _{ai}	3,0	2,73	2,8	2,8	2,73	2,75	2,75
PA-Bi/A	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
Mezcla de isocianatos							
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500		5	5	5	5	5	5
IA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 12: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 11

	Ref. 5	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25
Reactividad	26	27	29	28	28	29	26
Elong(2)	116	164	143	139	142	167	144
Elong(2)HA	183	224	227	210	217	253	206
Tens(2)	4,7	4,0	4,2	3,8	3,8	4,0	4,2
Tens(2)HA	4,2	3,9	3,9	3,9	4,0	3,4	3,7
Desgarro(2)	16,1	14,2	15,6	14,8	14,1	14,4	16,1
Desgarro(2)HA	19,3	14,4	15,5	14,8	15,2	15,7	14,2
FlexMod	44,2	22,7	30,0	23,8	22,9	26,9	30,5
	0%	-49%	-32%	-46%	-48%	-39%	-31%
FlexModHA	45,3	35,0	37,5	39,6	41,4	27,5	45,7
T _g	-49,6	-50,1	-49,3	-49,7	-48,4	-48,2	-52,6
T _s	50,4	33,2	31,4	35,6	27,6	30,4	41,4
	0%	-34%	-38%	-29%	-45%	-40%	-18%

5 Los resultados dados en las tablas 10 y 12 demuestran que también los otros iniciadores extensores tipo amina IPA, 3-APROP, 5-APENT, AMP y 2-A-BUT tienen un efecto sustancial sobre la temperatura de ablandamiento y el módulo de flexión mientras se mantienen las otras propiedades mecánicas deseadas.

10 Los siguientes ejemplos demuestran que estos efectos desventajosos sobre el módulo de flexión y la temperatura de ablandamiento también se obtienen para formulaciones de poliuretanos que contienen un catalizador de Bi/Sn, y esto tanto para formulaciones estándar como para formulaciones “verdes” (que contienen una combinación de un polioles estándar y polioles “verdes”).

Tabla 13: Formulaciones del ejemplo de referencia 6 y de los ejemplos 26-31, todas con un poliol estándar y una catálisis de Sn/Bi

ES 2 516 891 T3

	Ref. 6	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31
Mezcla de poliols							
Poliol 1	76	76	76	76	76	76	76
NOP 1							
NOP 2							
DEOA	6	5	5	5	5	5	5
EG	4	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5					
IPA			1,0				
3-APROP				1,0			
5-APENT					1,5		
AMP						1,3	
2-A-BUT							1,3
f _{ai}	3,0	2,77	2,83	2,83	2,77	2,79	2,79
PA-Bi/A	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Mezcla de isocianatos							
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500		5	5	5	5	5	5
IA-Sn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

Tabla 14: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 13

	Ref. 6	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31
Reactividad	21	21	21	21	21	22	20
Elong(2)	135	159	179	171	169	149	153
Elong(2)HA	155	200	200	196	201	206	190
Tens(2)	6,3	4,7	5,2	4,9	4,8	5,0	5,2
Tens(2)HA	4,9	4,0	4,1	4,1	4,2	4,3	3,9
Desgarro(2)	20,2	20,6	21,2	18,7	19,4	21,7	20,3
Desgarro(2)HA	18,3	14,7	14,2	15,2	14,2	14,3	14,6
FlexMod	77,5	48,3	64	55,2	50,6	64,4	63,5
	0%	-38%	-17%	-29%	-35%	-17%	-18%
FlexModHA	33,8	23,7	21,9	29,5	22,8	22,2	21,4
T _g	-52,8	-53,4	-54,7	-54,2	-54,8	-52,4	-55,1
T _s	74,2	63,6	65,7(*)	62,5	63,6	67,8(*)	64,2

ES 2 516 891 T3

	Ref. 6	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31
		-14%	-11%	-16%	-14%	-9%	-14%

(^o): Estos valores de T_s son mayores que 65°C de modo que los ejemplos 27 y 30 no son según la invención. Los valores de T_s de estos ejemplos pueden sin embargo disminuirse aumentando la cantidad de agente flexibilizante y/o de iniciador extensor de la cadena.

5 Tabla 15: Formulaciones del ejemplo de referencia 7 y de los ejemplos 32-37, todas con una combinación de un polioli estándar con polioles “verdes” y con una catálisis de Sn/Bi

	Ref. 7	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35	Ej. 36	Ej. 37
Mezcla de polioles							
Poliol 1	31	31	31	31	31	31	31
NOP 1	15	15	15	15	15	15	15
NOP 2	30	30	30	30	30	30	30
DEOA	5	4	4	4	4	4	4
EG	4	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5					
IPA			1,0				
3-APROP				1,0			
5-APENT					1,5		
AMP						1,3	
2-A-BUT							1,3
f _{ai}	3,0	2,73	2,8	2,8	2,73	2,75	2,75
PA-Bi	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Mezcla de isocianatos							
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P500		5	5	5	5	5	5
IA-Sn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

Tabla 16: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 15

	Ref. 7	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35	Ej. 36	Ej. 37
Reactividad	41	28	28	26	28	27	-
Elong(2)	62	71	79	83	76	85	83
Elong(2)HA	57	87	66	59	60	89	62
Tens(2)	3,7	2,7	3,4	3,5	3,2	4,1	4,1
Tens(2)HA	3,5	3,1	3,0	3,1	3,1	3,3	2,9
Desgarro(2)	19,6	15,0	17,5	17,9	17,8	18,3	16,3
Desgarro(2)HA	16,9	12,7	14,7	15,0	15,3	14,6	13,0

	Ref. 7	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34	Ej. 35	Ej. 36	Ej. 37
FlexMod	53,5	23,2	40,0	35,7	33,7	43,0	37,7
	0%	-57%	-25%	-33%	-37%	-20%	-30%
FlexModHA	78,3	55,8	60,2	69,8	77,4	58,3	67,8
T _g	-46,9	-46,3	-48,1	-49,7	-47,9	-49,2	-47,8
T _s	61,6	31,2	50,6	48,2	43,2	54,2	55,2
		-49%	-18%	-22%	-30%	-12%	-10%

Los resultados dados en las tablas 14 y 16 demuestran que también en el caso de catálisis de Bi/Sn los otros iniciadores extensores tipo amina IPA, 3-APROP, 5-APENT, AMP y 2-A-BUT tienen un efecto depresor sustancial sobre la temperatura de ablandamiento y el módulo de flexión mientras se mantienen las otras propiedades mecánicas deseadas.

5

En los siguientes ejemplos se han demostrado el efecto del peso molecular del agente flexibilizante (P350, P500 y P750) y de la variación de la concentración de P500 en formulaciones catalizadas con catálisis de Bi/Sn y las cuales contienen un polioli estándar (tablas 17 y 18) o una combinación de un polioli estándar con polioles "verdes" (tablas 19 y 20).

10 Tabla 17: Formulaciones del ejemplo de referencia 8 y de los ejemplos 38-43, todas con un polioli estándar y una catálisis de Sn/Bi

	Ref. 8	Ej. 38	Ej. 39	Ej. 40	Ej. 41	Ej. 42	Ej. 43
Mezcla de polioles							
Poliol 1	76	76	76	76	76	76	76
NOP 1							
NOP 2							
DEOA	6	5	5	5	5	5	5
EG	4	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
f _{ai}	3,0	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77
PA-Bi	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Mezcla de isocianatos							
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P350		5					
P500				1	3	5	7
P750			5				
IA-Sn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

Tabla 18: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 17

	Ref. 8	Ej. 38	Ej. 39	Ej. 40	Ej. 41	Ej. 42	Ej. 43
Densidad	1,01	1,00	0,96	1,01	0,99	0,85	0,98
Shore A	81	71	73	78	74	71	71

	Ref. 8	Ej. 38	Ej. 39	Ej. 40	Ej. 41	Ej. 42	Ej. 43
Reactividad	23	28	25	25	26	29	30
Elong(2)	116	161	141	125	120	129	155
Elong(2)HA	175	186	174	152	162	153	173
Tens(2)	5,4	4,2	4,0	4,5	4,1	3,7	3,8
Tens(2)HA	4,1	3,7	3,4	3,7	3,5	2,7	2,9
Desgarro(2)	18,9	16,6	16,0	17,1	16,2	15,6	14,7
Desgarro(2)HA	14,7	14,4	13,9	15,3	13,5	10,8	11,8
FlexMod	55,4	31,6	34,5	44,4	42,0	30,2	26,4
		-43%	-38%	-20%	-24%	-45%	-52%
FlexModHA	26,9	22,4	17,8	23,8	22,2	14,1	15,7
T _g	-54,4	-55,9	-57,5	-54,6	-57,3	-55,2	-56,3
T _s	74,5	62,5	64,2	70,4(*)	66,9(*)	62,6(*)	56,1
		-16%	-14%	-6%	-10%	-16%	-25%

(^o): Estos valores de T_s son mayores que 65°C de modo que los ejemplos 40 y 41 no son según la invención. Los valores de T_s de estos ejemplos pueden sin embargo disminuirse aumentando la cantidad de agente flexibilizante (ejemplos 42 y 43) y/o de iniciador extensor de la cadena.

- 5 Los valores de la tabla 18 muestran que la disminución del módulo de flexión y de la temperatura de ablandamiento T_s son del mismo orden de magnitud usando una misma cantidad de agente flexibilizante de diferente peso molecular (P350, P500 y P750) en combinación con una concentración constante de DGA. Esta observación puede explicarse mediante la doble acción del agente flexibilizante: agente de detección del crecimiento de la cadena en la reacción del poliuretano e inductor de flexibilidad a través del extremo colgante de la cadena. El uso de un agente flexibilizante de menor peso molecular (P350) implica que se consume más isocianato en la reacción del poliuretano. El efecto de detención de la cadena será así mayor que el efecto flexibilizante del extremo colgante más corto de la cadena. El uso de un agente flexibilizante de mayor peso molecular (P750) implica menos consumo de isocianato en la reacción del poliuretano. El efecto de detención de la cadena será entonces menor que el efecto flexibilizante del extremo colgante más largo de la cadena. Ambos efectos se compensan mutuamente. Lo mismo es verdad para el uso de P500. El último es el mejor compromiso en términos de consumo de isocianato (coste – beneficio) y capacidad de proceso.

Además, el aumento de la concentración de P500 de 1 a 7 partes claramente muestra una disminución gradual del módulo de flexión y de la temperatura de ablandamiento T_s. Las propiedades mecánicas del ejemplo 42 (5 partes de P500) tienden a ser algo menores, pero esto es debido a la algo menor densidad comparada con los otros ejemplos.

- 20 Tabla 19: Formulaciones del ejemplo de referencia 9 y de los ejemplos 44-49, todas con una combinación de un polioli estándar con polioles “verdes” y con una catálisis de Bi/Sn

	Ref. 9	Ej. 44	Ej. 45	Ej. 46	Ej. 47	Ej. 48	Ej. 49
Mezcla de polioles							
Poliol 1	31	31	31	31	31	31	31
NOP 1	15	15	15	15	15	15	15
NOP 2	30	30	30	30	30	30	30
DEOA	5	4	4	4	4	4	4
EG	4	4	4	4	4	4	4
DGA		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

ES 2 516 891 T3

f _{ai}	3,0	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73	2,73
PA-Bi	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7
Mezcla de isocianatos							
ISO	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1	54,1
P350		5					
P500				1	3	5	7
P750			5				
IA-Sn	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

Tabla 20: Propiedades de la capa piel obtenida a partir de las formulaciones de la tabla 19

	Ref. 9	Ej. 44	Ej. 45	Ej. 46	Ej. 47	Ej. 48	Ej. 49
Densidad	0,94	0,93	0,95	0,95	0,71	0,71	0,92
Shore A	74	66	67	73	68	66	64
Reactividad	31	34	32	37	39	38	43
Elong(2)	116	160	151	144	168	174	185
Elong(2)HA	92	98	98	89	88	97	115
Tens(2)	3,9	3,2	3,3	3,9	3,4	3,6	3,1
Tens(2)HA	3,4	3,1	2,8	3,4	3,1	2,9	2,6
Desgarro(2)	15,9	13,9	13,0	15,4	13,3	12,2	12,8
Desgarro(2)HA	15,0	14,9	13,1	16,0	13,6	13,6	12,4
FlexMod	41,2	20,1	19,7	31,8	22,1	17,0	16,0
		-51%	-52%	-23%	-46%	-59%	-61%
FlexModHA	52,8	44,8	38,9	51,1	46,5	40,8	33,1
T _g	-49,7	-51,1	-49,5	-50,9	-54,3	-55,4	-54,2
T _s	65,5	47,2	46,0	60,1	53,1	43,5	45,8
		-28%	-30%	-8%	-19%	-34%	-30%

5 Como puede verse a partir de los resultados de la tabla 20, las tendencias observadas para las formulaciones fabricadas en la tabla 17 con polioli estándar también se observan para las correspondientes formulaciones fabricadas con una combinación de un polioli estándar y polioles “verdes” y fabricadas con catálisis de Bi/Sn. La disminución del módulo de flexión y de la temperatura de ablandamiento T_s son comparables, dependientes del peso molecular del agente flexibilizante. El aumento de la cantidad de P500 de 1 a 7 partes muestra una tendencia decreciente del módulo de flexión y de la temperatura de ablandamiento T_s.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una capa piel de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases que tiene una densidad media mayor que 400 kg/m^3 , método en el cual material de poliuretano de la capa piel se prepara haciendo reaccionar una mezcla reactiva la cual está constituida por compuestos que comprenden:
- 5
- A) Uno o más compuestos tipo isocianato que tienen al menos dos grupos NCO que no están directamente unidos a un grupo aromático;
- B) Compuestos reactivos con los grupos isocianato que comprenden:
- 10
- b1) Uno o más compuestos que contienen hidrógenos activos que tienen: grupos funcionales que comprenden grupos hidroxilo, amina y/o tiol; una funcionalidad nominal de 2 a 8; y un peso equivalente de entre 200 y 4000;
- b2) Uno o más agentes flexibilizantes que reducen el módulo de flexión del material de poliuretano, los cuales tienen un peso molecular entre 76 y 5000 y que contienen sólo un grupo reactivo con los grupos isocianato el cual reaccionará con un grupo isocianato de dichos compuestos tipo isocianato;
- 15
- b3) 1 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de dichos compuestos B reactivos con los grupos isocianato, de uno o más agentes de extensión de la cadena y/o agentes reticulantes que sólo tienen grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50% de los cuales son grupos hidroxilo primarios, un peso equivalente más pequeño que 200 y una funcionalidad de 2 a 6; y
- 20
- b4) Uno o más iniciadores tipo amina los cuales forman un sistema co-catalítico con el componente catalizador C, los cuales tienen una funcionalidad de 2 a 6 y un peso equivalente menor o igual que 200 y los cuales comprenden al menos un grupo NH_2 - o NH - alifático o alicíclico, iniciadores tipo amina (b4) que comprenden uno o más iniciadores reticulantes tipo amina los cuales tienen una funcionalidad de al menos 3; y
- 25
- C) Uno o más catalizadores,
- caracterizado porque
- dichos iniciadores tipo amina (b4) comprenden uno o más iniciadores extensores tipo amina, los cuales tienen una funcionalidad de 2 y un peso molecular de menos que 300 y los cuales corresponden a la fórmula (I):
- 30
- $$\text{HR}^1\text{N-R}^2\text{-OH} \quad (\text{I})$$
- en la que:
- R^1 es H o una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica, la cual está sustituida o no y la cual comprende uno o más heteroátomos o no, siendo R^1 preferiblemente H o un grupo alquilo de C1 a C6; y
- 35
- R^2 es una cadena hidrocarbonada cíclica o acíclica la cual está sustituida o no, la cual comprende uno o más heteroátomos o no y la cual comprende una cadena principal que une el grupo amino con el grupo hidroxilo y que al menos contiene dos átomos de carbono,
- y porque la relación entre la cantidad de dichos iniciadores extensores tipo amina y la cantidad de dichos iniciadores reticulantes tipo amina es tal que el material de poliuretano tiene una temperatura de ablandamiento que es menor que 65°C .
- 40
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos B reactivos con los grupos isocianato comprenden, por 100 partes en peso de los mismos, al menos 0,5 partes en peso de dichos iniciadores extensores tipo amina.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dichos compuestos B reactivos con los grupos isocianato comprenden, por 100 partes en peso de los mismos, al menos 1 parte en peso de dichos iniciadores reticulantes tipo amina.
- 45
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dichos iniciadores tipo amina (b4) tienen una funcionalidad media en número la cual es mayor que 2,0.

5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dichos agentes de extensión de la cadena y/o reticulantes (b3) tienen una funcionalidad media en número la cual es igual o mayor que 2 y más pequeña que 2,5.
- 5 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos compuestos que contienen hidrógenos activos tienen una funcionalidad media en número la cual es mayor que 2,2 pero más pequeña que 6.
7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dichos iniciadores extensores tipo amina comprenden un α,ω -aminohidroxi(óxido de alquileo)_n, siendo n de 2 a 7.
- 10 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque al menos uno de dichos agentes flexibilizantes contiene una cadena de poliéter que comprende unidades de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de tetrametileno, o una mezcla de dos o más de estas unidades en una secuencia mixta, en bloques o al azar.
9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el peso molecular de dichos agentes flexibilizantes está comprendido entre 150 y 2000.
- 15 10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dichos compuestos B reactivos con los grupos isocianato comprenden, por 100 partes en peso de los mismos, al menos 1 parte en peso de dichos agentes flexibilizantes.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque al menos uno de dichos iniciadores extensores tipo amina corresponde a la fórmula (I) en la que R¹ es H.
- 20 12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la funcionalidad de dichos compuestos tipo isocianato y de dichos compuestos reactivos con los grupos isocianato y las cantidades relativas de estos compuestos se seleccionan de modo que el peso molecular medio por reticulación (Mc) del material de poliuretano producido sea menor que 4000 pero mayor que 700.
- 25 13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dichos compuestos que contienen hidrógenos activos comprenden al menos un compuesto derivado de una fuente renovable.
14. Una capa piel obtenida mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, capa piel que está fabricada de un material de poliuretano flexible, elastómero, termoestable y separado en fases que tiene una densidad media mayor que 400 kg/m³, caracterizada porque el material de poliuretano tiene una temperatura de ablandamiento que es menor que 65°C.
- 30 15. Uso de una capa piel según la reivindicación 14 para fabricar una pieza autosoportable que contiene la capa piel unida con una capa sustrato rígida, caracterizado porque durante la unión y/o antes y/o después de haber unido la capa piel con la capa sustrato rígida se calienta a una temperatura que es mayor que la temperatura de ablandamiento menos 30°C de modo los pliegues que pueden haberse formado en la capa piel se eliminan al menos parcialmente.
- 35 16. Uso según la reivindicación 15, caracterizado porque la capa piel calentada a dicha temperatura descansa sobre otra superficie de un molde o sobre la superficie de una capa sustrato soporte.

