

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 829**

51 Int. Cl.:

**B29C 67/24** (2006.01)

**B32B 27/40** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/75** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2006 E 10168558 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2230068**

54 Título: **Método para producir un revestimiento de poliuretano de elastómero flexible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.07.2016**

73 Titular/es:

**RECTICEL AUTOMOBILSYSTEME GMBH  
(100.0%)  
ROLANDSECKER WEG 30  
53619 RHEINBREITBACH, DE**

72 Inventor/es:

**BENOIT, KRISTOF;  
DE WILDE, PETER;  
VAN HOUCKE, GEERT;  
VANLANDSCHOOT, KOEN;  
VANLUCHENE, YVAN y  
DE WINTER, HUGO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 576 829 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 un revestimiento de poliuretano de elastómero flexible

El presente invento se refiere a un método para producir un revestimiento de poliuretano elastomérico flexible en el que la mezcla de reacción de poliuretano se rocía sobre una superficie de un molde y se deja curar la mezcla de reacción de poliuretano para producir la capa de revestimiento de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1. La mezcla de reacción de poliuretano está compuesta por componentes que comprenden al menos un componente de isocianato, componentes reactivos al isocianato, y un componente catalizador, estando compuesto el componente de isocianato de al menos un isocianato que tenga al menos dos grupos NCO que no esté unidos directamente a un grupo aromático, y estando el componente de catalizador sustancialmente exento de plomo.

Los revestimientos de poliuretano se usan principalmente en partes de la guarnición interior en vehículos automóviles, más en particular en paneles de instrumentos, paneles de puertas, consolas, cubiertas de guanteras, etc. En tales aplicaciones, el revestimiento de poliuretano se adhiere a un sustrato rígido por medio de una capa de espuma de respaldo semirrígida intermedia, la cual está situada entre el revestimiento de elastómero y el sustrato. La capa de espuma de respaldo tiene una densidad de menos de  $200 \text{ kg/m}^3$ , y que está usualmente comprendida entre  $120$  y  $180 \text{ kg/m}^3$ . La presencia de tal capa de espuma de respaldo hace posible indentar el revestimiento de poliuretano elásticamente, de modo que se dota de un tacto blando a la parte de guarnición. Una característica esencial del revestimiento de poliuretano de elastómero es, a este respecto, la de que ha de ser suficientemente flexible, es decir, que deberá tener un módulo de flexión que sea al menos menor que  $30 \text{ MPa}$ .

Se han descrito mezclas de reacción de poliuretano adecuadas para rociar revestimientos de poliuretano de elastómero flexible en, por ejemplo, el documento EP-B-0 379 246. Las composiciones descritas en esa patente están basadas en isocianatos alifáticos, que dan por resultado poliuretanos estables a la luz que no requieren un recubrimiento en el molde (ni un paso de pintura posterior) para evitar la decoloración de el revestimiento. Las formulaciones de poliuretano alifática "Colo-Fast®" (compuestas de una mezcla de Pofyfast® y de Isofast® (marcas registradas de Recticel), que fueron producidas de acuerdo con los principios de esta patente, permitieron obtener revestimientos de poliuretano flexibles con un módulo de flexión, medido de acuerdo con la ASTM D790-03, comprendido entre  $20$  y  $30 \text{ MPa}$ . Estas formulaciones tenían además un tiempo de curado relativamente corto, que típicamente era de menos de  $180$  segundos, es decir, que los revestimientos producidos con esas formulaciones incorporaban una resistencia en verde suficiente dentro de tal tiempo de curado, de modo que podían ser separadas de la superficie del molde sin producir deformaciones permanentes del revestimiento.

Un problema con estas formulaciones de poliuretano alifático es, sin embargo, que los catalizadores órgano plumbíferos que se usaron en las mismas están prohibidos, o van a estarlo en el futuro, debido a regulaciones ambientales. Se dispone ahora de formulaciones alternativas, en las que el catalizador órgano plumbífero está sustituido por, por ejemplo, una combinación de uno órgano bismútico y por un catalizador órgano tánico, y opcionalmente, además, en combinación con un catalizador organocín, (véase, por ejemplo, el documento WO 2004/000905). Aunque tales combinaciones de catalizador permiten también conseguir tiempos de curado de  $180$  segundos o menos, producen una red de poliuretano algo diferente, que da por resultado pieles de poliuretano más rígidas, y más en particular pieles de poliuretano que tienen un módulo de flexión de aproximadamente  $40 \text{ MPa}$ , o incluso superior.

Otro inconveniente de sustituir el catalizador órgano plumbífero por otros catalizadores órgano metálicos, es que con ello también se aumenta la emisión de compuestos orgánicos volátiles del elastómero de poliuretano. Como se ha descrito en el documento WO 2004/000905, la emisión puede reducirse usando catalizadores especiales órgano bismúticos o de organcín, en los que el átomo de metal está ligado a grupos orgánicos de cadena larga, tales como los grupos oleico, linoleico o linolenileico. En la práctica, sin embargo, el uso de estos catalizadores puede producir problemas de procesado, debido a una menor compatibilidad en la mezcla de poliuretano a la que se añaden. Se puede además reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles, aumentando para ello el índice de NCO, lo que, sin embargo, da por resultado elastómeros de poliuretano más rígidos que tienen, por ejemplo, un módulo de flexión de aproximadamente  $55 \text{ MPa}$ .

En vez de producir los revestimientos de poliuretano a partir de formulaciones de poliuretano alifática, es también posible producirlas a partir de poliuretano aromático, es decir, de formulaciones de poliuretano cuyo componente de isocianato comprenda un poliisocianato aromático, en vez de un poliisocianato alifático. Como se ha descrito en, por ejemplo, el documento EP-B-1 079 962, tales formulaciones de poliuretano aromático tienen importantes ventajas sobre las formulaciones de poliuretano alifática. Las formulaciones de poliuretano aromático producen elastómeros de poliuretano que tienen, más en particular, mejores propiedades físicas, tales como las de una mayor resistencia a la tracción y al desgarramiento, y una mayor capacidad de alargamiento y de "flexión en frío". Son también más baratas, y tienen regímenes de curado más rápidos y, por consiguiente, tiempos para desmoldeo más cortos que los de las formulaciones de poliuretano alifática. Por consiguiente, no requieren un catalizador órgano plumbífero para conseguir un tiempo de desmoldeo corto. Además, no desprenden compuestos orgánicos volátiles (VCOs), o al menos desprenden considerablemente menos que el poliuretano alifática.

Un inconveniente de los elastómeros de poliuretano aromático es, sin embargo, que pasan a ser menos estables después de una exposición prolongada a la luz, de modo que han de ser protegidos de su exposición directa a la luz del sol, por medio de una capa de recubrimiento exterior. Esta capa de recubrimiento es, preferiblemente, una capa de recubrimiento en el molde, que se aplica sobre la superficie del molde antes de rociar sobre ellas la formulación de poliuretano aromático. La capa de recubrimiento es o bien soluble en agua, o está basada en el agua, y tiene un grosor de menos de aproximadamente 40 micrómetros. Los recubrimientos en el molde basados en el disolvente, tienen el inconveniente de que desprenden compuestos orgánicos volátiles (VCOs), mientras que los recubrimientos en el molde basados en el agua requieren tiempos de secado considerablemente más largos, incluso cuando se use una fuente de calor, como se describe en el documento EP-B-1 079 962.

En vez de hacer el revestimiento de poliuretano de una capa de poliuretano, es también conocido, de diferentes solicitudes de patente, en particular de los documentos US 2006/0008622 y US 2006/0091574, hacer revestimientos de poliuretano de material compuesto que comprenden una capa exterior de poliuretano, de una densidad de más de 850 kg/m<sup>3</sup>, y una capa de poliuretano expandido, de una densidad comprendida entre 100 y 750 kg/m<sup>3</sup>. La capa de pos expandido comprende un elastómero de poliuretano aromático, mientras que la capa de poliuretano exterior puede o bien estar hecha de un elastómero de poliuretano aromático, o bien de un elastómero de poliuretano alifático. Cuando la capa exterior de poliuretano se hace de un elastómero de poliuretano aromático, ha de ser provista, además, de un recubrimiento que inhiba la luz del sol y de otra luz ultravioleta, evitando que llegue a la capa de poliuretano exterior. Aunque estos documentos de la técnica anterior no mencionan flexibilidad alguna de los revestimientos de poliuretano de material compuesto, está claro que cuando haya de ser producido un revestimiento muy flexible, y en particular un revestimiento que tenga un módulo de flexión de menos de 30 MPa, o incluso aún menor, quien sea experto en la técnica hará los revestimientos de material compuesto descritos en esas solicitudes de patente de EE.UU. totalmente de elastómeros de poliuretano aromático.

El documento US 2004/242765 describe composiciones acuosas de revestimiento para producir revestimientos de tacto blando con humo bajo. La composición acuosa de revestimiento comprende una formulación acuosa de un poliuretano sustancialmente exento de hidroxilo, una formulación acuosa de un poliuretano que contiene hidroxilo y al menos un entrecruzador. Sin embargo, estas composiciones comprenden un entrecruzador en ausencia de un flexibilizador o un catalizador órgano plumbífero.

El documento AU 5624873 describe sistemas de lacas exentas de disolvente, que usan mezclas líquidas que reaccionan para formar poliuretanos como aglutinantes para lacas de bobina metálica exentas de disolvente. Las mezclas líquidas contienen un poliisocianato orgánico, un compuesto polihidroxilo, y alcoholes monohídricos y polihídricos. Sin embargo, de acuerdo con los ejemplos de ejecución, solo se obtiene un tiempo de secado de 80 segundos o menos por calentamiento en un horno a una temperatura de al menos 260°C.

Un objeto del presente invento es ahora proporcionar un nuevo método para producir un revestimiento de poliuretano que tenga una gran flexibilidad, en particular un módulo de flexión que sea menor que 35 MPa y preferiblemente menor que 30 MPa, o incluso todavía menor, y que esté exenta de plomo, pero que no requiera una capa de recubrimiento para hacer que el revestimiento de poliuretano sea estable frente a la luz.

Para este fin, el método de acuerdo con el invento se caracteriza por que los componentes reactivos al isocianato de la mezcla de reacción comprenden al menos un flexibilizador que reduce el módulo de flexión del revestimiento y que comprende al menos un grupo reactivo al isocianato.

El flexibilizador comprende al menos un grupo reactivo al isocianato y, opcionalmente, uno o más de otros grupos reactivos al isocianato que sean menos reactivos que dicho grupo reactivo al isocianato, de modo que al menos parte de ellos no reaccionen con los grupos isocianato durante el curado de la mezcla de reacción de poliuretano, comprendiendo el flexibilizador, más preferiblemente, un flexibilizador monofuncional que comprenda solamente un grupo reactivo al isocianato. Aunque el flexibilizador se añade usualmente a la mezcla de polioliol, también puede añadirse a la mezcla de isocianato. Puesto que la cantidad de flexibilizador es considerablemente menor que la cantidad de poliisocianato, la mayor parte del producto de adición producido de poliisocianato y flexibilizador seguirá teniendo grupos NCO libres, de modo que será incorporado en la red de poliuretano.

En una realización ventajosa del método de acuerdo con el invento, se permite que el componente de isocianato y los componentes reactivos al isocianato de dicha primera mezcla de reacción de poliuretano, reaccionen de acuerdo con un índice de NCO superior a 90, preferiblemente superior a 95, más preferiblemente superior a 100, y lo más preferiblemente superior a 105, siendo el índice de NCO, preferiblemente, menor que 120.

Tales índices de NCO más altos aumentan también el tiempo de curado de la mezcla de reacción. Sin embargo, permiten conseguir una red de poliuretano más perfecta, reduciendo con ello el desprendimiento de compuestos volátiles del elastómero de poliuretano. Se ha comprobado ahora que los más altos índices de NCO reducen también el tacto "gomoso" no deseado del elastómero de poliuretano. Debido al hecho de que los mismos tienen un efecto negativo en la flexibilidad del elastómero de poliuretano, se usan en combinación con un flexibilizador.

La presencia de un flexibilizador y el uso de índices de NCO más altos aumentan ambos el tiempo de curado de la mezcla de reacción.

Los tiempos de curado pueden, sin embargo, reducirse rociando una segunda mezcla de reacción de poliuretano, que comprende al menos un poliisocianato aromático sobre al menos una parte de la capa de dicha mezcla de reacción de poliuretano para producir una segunda capa de poliuretano, la cual se adhiere a la primera capa de poliuretano produciendo con ello un revestimiento de poliuretano de material compuesto de elastómero flexible que comprende dicho revestimiento de poliuretano como una primera capa de poliuretano elastómero y una segunda capa de poliuretano flexible que se adhieren la una a la otra. El revestimiento de poliuretano de material compuesto tiene un peso por unidad de superficie medio de al menos  $0,6 \text{ kg/m}^2$  y las primera y segunda capas de poliuretano tienen, respectivamente, un primer y un segundo módulo de flexión y el revestimiento compuesto de estas dos capas tiene un módulo de flexión medio que es menor que 30 MPa, preferiblemente menor que 25 MPa y más preferiblemente menor que 20 MPa.

En otra realización ventajosa del método de acuerdo con el invento, la primera mezcla de reacción de poliuretano contiene un catalizador órgano bismúctico y está o bien sustancialmente exenta de estaño, o bien contiene menos de 600, preferiblemente menos de 400, y más preferiblemente menos de 200 ppm de estaño.

Se ha comprobado que, especialmente la cantidad de catalizador órgano tánico puede reducirse, o bien que se puede incluso omitir el catalizador orgánico, ya que el catalizador órgano tánico es principalmente efectivo para proporcionar un curado efectivo al final de la reacción de polimerización, mientras que el catalizador órgano bismúctico proporciona un curado inicial rápido.

En una realización preferida del método de acuerdo con el invento, el rociado de la segunda mezcla de reacción de poliuretano se inicia lo más tarde 90 segundos, preferiblemente al menos 60 segundos, después de haber detenido el rociado de la primera mezcla de reacción de poliuretano.

Se ha comprobado, bastante sorprendentemente, que cuando se rocía la segunda mezcla de reacción de poliuretano aromático sobre la primera mezcla de reacción, antes de que ésta haya curado, se acelera el curado de la misma. Una posible explicación para este hallazgo es que pueden penetrar más componentes reactivos de la segunda mezcla de reacción de poliuretano en la capa de la primera mezcla de reacción de poliuretano, de modo que se forman redes de poliuretano que se ínter penetran algo. Una ventaja importante del curado acelerado de la primera capa de poliuretano, es la de que las formulaciones de poliuretano reactivo para esta capa pueden usarse son aumentar el tiempo del ciclo de producción. Ciertamente, el rociado y el curado de la segunda capa de poliuretano aromática requieren en cualquier caso también un mínimo de tiempo (por ejemplo, de 180 segundos o incluso algo más). Quien sea experto en la técnica no tendrá por tanto la más mínima dificultad por un tiempo de curado máximo cuando cambie la formulación de poliuretano para hacer más flexible el elastómero de poliuretano alifático y/o para reducir la emisión del mismo. De hecho, una formulación de poliuretano más flexible requiere un menor entrecruzamiento y es en general menos reactiva que las formulaciones de poliuretano más rígidas. En cuanto a la emisión, es posible simplemente reducir la cantidad de catalizadores órgano metálicos en la mezcla de reacción de poliuretano, para producir la primera capa, de modo que se consigue una menor emisión de compuestos orgánicos volátiles. Se puede incluso omitir algunos de los catalizadores órgano metálicos, en particular, el catalizador órgano tánico.

Otras particularidades y ventajas del invento se pondrán de manifiesto a la vista de la descripción que sigue de algunas realizaciones particulares del método de acuerdo con el presente invento. Los números de referencia usados en esa descripción se refieren a los dibujos anexos, en los que:

La Figura 1 ilustra esquemáticamente el paso de rociar una primera mezcla de reacción de poliuretano sobre una superficie de un molde;

La Figura 2 ilustra el paso de rociar una segunda mezcla de reacción de poliuretano aromático sobre la capa rociada de la primera mezcla de reacción;

La Figura 3 ilustra el revestimiento de poliuretano de material compuesto separado de la superficie del molde después de curar las dos mezclas de reacción de poliuretano; y

La Figura 4 ilustra una vista en corte transversal esquemática a través de una arte de una guarnición que comprende el revestimiento de poliuretano de material compuesto adherido por medio de una capa de espuma de respaldo intermedia a un sustrato rígido.

El método de acuerdo con la invención se puede usar para producir un revestimiento de poliuretano de material compuesto de elastómero flexible que tiene un peso por unidad de superficie medio (determinado dividiendo la masa total de el revestimiento por el área superficial de su superficie frontal) de al menos  $0,6 \text{ kg/m}^2$ , y un módulo de flexión medio que es menor que 30 MPa, preferiblemente menor que 25 MPa, y más preferiblemente menor que 20 MPa. El módulo de flexión, y el módulo de flexión de las diferentes capas de poliuretano elastómero, se miden de acuerdo con la norma ASTM D790-03. Para el revestimiento de material compuesto, se ha indicado un módulo de flexión medio, ya que el grosor de las capas que la componen puede diferir algo de un lugar a otro, lo que da por resultado diferentes módulos de flexión (al determinar el módulo de flexión medio se ha de tomar en consideración el área de la superficie de las áreas que tienen un módulo de flexión, es decir, que la media es una media ponderada por el área de la superficie).

El método para producir el revestimiento de poliuretano de material compuesto comprende el paso de rociar una capa de una primera mezcla 1 de reacción de poliuretano por medio de una pistola de rociar 2 sobre una superficie de molde 3 (Figura 1) y el paso de rociar una segunda mezcla de reacción de poliuretano 4 sobre al menos una parte de la capa de la primera mezcla de reacción 1 (Figura 2). Esto puede hacerse con la misma pistola de rociar 2, o bien con una pistola de rociar diferente. La segunda mezcla de reacción 4 puede ser también rociada sobre partes de la superficie 3 del molde que no estén cubiertas por la primera mezcla de reacción. Esto puede hacerse, por ejemplo, en áreas de el revestimiento que no sean visibles o que incluso estén recortadas. De este modo, se puede reducir el coste del revestimiento, ya que la segunda mezcla de reacción de poliuretano es menos costosa que la primera mezcla de reacción. La superficie del molde se calienta, preferiblemente, para acelerar el curado de ambas mezclas de reacción, en particular a una temperatura comprendida entre 30 y 100°C y preferiblemente a una temperatura comprendida entre 60 y 65°C. Después de que hayan curado las dos mezclas de reacción 1, 4, es decir, después de que el revestimiento de material compuesto tenga una resistencia en verde suficiente, puede separarse de la superficie del molde. El revestimiento de material compuesto así producido (véase la Figura 3) comprende una primera capa de poliuretano elastómero 5 y una segunda capa de poliuretano elastómero 6 que se adhiere a la primera capa de poliuretano 5.

Antes de separar el revestimiento de material compuesto de la superficie del molde 3, es también posible someter el revestimiento a un denominado proceso de formación de espuma de respaldo directa. En tal proceso, se vierte o se aplica de otro modo una formulación de espuma de poliuretano, sobre la cara posterior de la segunda capa de poliuretano 6 y se deja que forme la espuma entre el revestimiento y un sustrato rígido 7, de modo que el revestimiento se adhiera al sustrato rígido a través de la capa intermedia de espuma 8. Esta capa de espuma de respaldo es, preferiblemente, una capa de espuma semirrígida, de modo que forme un cojín sólido suficiente frente al sustrato rígido para proporcionar una cierta protección para el conductor del automóvil y para cualesquiera pasajeros, en caso de colisión.

El rociado de las dos mezclas de reacción de poliuretano puede hacerse por medio de las técnicas y las boquillas de rociar descritas en el documento EP-B-0 303 305 y en el documento EP-B-0 389 014. Las dos mezclas de reacción están sustancialmente libres de disolvente, o bien contienen solamente una cantidad de disolvente muy limitada, en particular de menos del 5% (en peso), y preferiblemente de menos del 3% (en peso). La primera mezcla de reacción de poliuretano 1 está compuesta de componentes que comprenden al menos un componente de isocianato, componentes reactivos al isocianato, y un componente catalizador, y el componente de isocianato está compuesto de al menos un isocianato que tiene al menos dos grupos NCO- que no están unidos directamente a un grupo aromático. De este modo, el elastómero de poliuretano es un denominado elastómero de poliuretano alifática. Una característica esencial es la de que el componente catalizador está sustancialmente exento de plomo. Esto significa que no hay plomo presente en el elastómero de poliuretano producido, o bien que hay solamente trazas que no son detectables por las técnicas convencionales, en particular trazas de menos de 5 ppm, más en particular de menos de 1 ppm del elemento plomo.

En contraste con la primera mezcla de reacción de poliuretano 1, la segunda mezcla de reacción 4 comprende al menos un poliisocianato aromático. Preferiblemente, el compuesto de isocianato de la segunda mezcla de reacción de poliuretano comprende exclusivamente tal poliisocianato o poliisocianatos aromáticos, pero es también posible que estén además presentes uno o más poliisocianatos alifáticos. Es posible además que la composición de la segunda capa de poliuretano cambie en dirección hacia fuera de la primera capa, de modo que más cerca de la primera capa comprenda más residuos de isocianato alifática que en su lado que está directamente fuera de la primera capa. Puede incluso conseguirse un cambio gradual cuando se sustituya gradualmente el componente de isocianato alifática de la primera capa por el componente de isocianato aromático durante el proceso de rociado de la segunda capa. Es además posible cambiar solamente la mezcla de isocianato cuando se rocía la segunda capa, o cambiar también el isocianato al mezclar el polioliol, ya sea gradualmente o no gradualmente, cuando se rocía la segunda capa.

La primera mezcla de reacción de poliuretano alifática 1 es formulada de tal manera que la primera capa de poliuretano 5 tiene un módulo de flexión menor que 35 MPa, y preferiblemente menor que 30 MPa. Debido al hecho de que la segunda capa de poliuretano aromática 6 tiene un módulo de flexión más bajo, el módulo de flexión medio del revestimiento de material compuesto está situado entre los dos módulos de flexión de ambas capas de poliuretano, 5 y 6. El módulo de flexión medio del revestimiento de material compuesto puede ser así controlado, seleccionando la relación entre el grosor de la primera capa de poliuretano y el grosor de la segunda capa de poliuretano, o más en particular entre el peso por unidad de superficie de la primera capa de poliuretano 5 y el peso por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano 6. La capa de poliuretano 5 primera o exterior deberá tener un peso por unidad de superficie de al menos 0,1 kg/m<sup>2</sup> para proporcionar un recubrimiento suficiente de la segunda capa, mientras que la segunda capa de poliuretano 6 deberá tener un peso por unidad de superficie de al menos 0,3 kg/m<sup>2</sup> con vistas a aumentar la flexibilidad del revestimiento, y también con vistas a reducir el tiempo del ciclo de producción (debido al más corto tiempo de curado de la capa aromática, y al efecto de esa capa en el curado de la primera mezcla de reacción de poliuretano). El peso por unidad de superficie de la primera capa de poliuretano 5 es, preferiblemente, mayor que 0,2 kg/m<sup>2</sup>, más preferiblemente mayor que 0,3 kg/m<sup>2</sup>, y el peso por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano 6 es, preferiblemente, mayor que 0,4 kg/m<sup>2</sup>, más preferiblemente mayor que 0,5 kg/m<sup>2</sup>.

Con el fin de acelerar el curado de la primera mezcla 1, el rociado de la segunda mezcla de reacción de poliuretano 4 se inicia, preferiblemente, al menos 90 segundos, al menos 60 segundos, y lo más preferiblemente al menos 40 segundos, después de haber detenido el rociado de la primera mezcla de reacción de poliuretano. Cuando se usa un equipo de rociado diferente para rociar la segunda mezcla de reacción, el rociado de la misma puede incluso iniciarse antes de que haya sido rociada por completo la primera capa de poliuretano. Por otra parte, cuando se rocía con la misma pistola de rociar 2, la cual está conectada por medio de válvulas a diferentes materias primas, es posible conmutar sin interrupción alguna de la primera mezcla de reacción a la segunda mezcla de reacción (opcionalmente, de modo gradual). Esto puede hacerse cambiando tanto el isocianato como la mezcla de polioliol, o bien, opcionalmente, cambiando solamente la mezcla de polioliol. Una ventaja importante que tiene iniciar el rociado con la segunda mezcla de reacción de poliuretano, más reactiva, con la suficiente anticipación después de haber rociado la primera mezcla de reacción de poliuretano, menos reactiva, es la que de ese modo se acelera el curado de la primera mezcla de reacción. Esto permite, por consiguiente, usar incluso menos mezclas de reacción de poliuretano reactivas que tengan mejores propiedades, especialmente con respecto a su flexibilidad, emisión o empañamiento, contenido de metal pesado, etc.

La primera mezcla de reacción puede comprender, en particular, los siguientes componentes:

A) un componente de isocianato compuesto de al menos un compuesto de isocianato que tiene al menos dos grupos NCO- que no estén unidos directamente a un grupo aromático;

B) componentes reactivos al isocianato que comprenden

b1) un componente que contiene hidrógeno activo, compuesto de al menos un componente que contiene hidrógeno activo que tiene:

grupos funcionales que comprenden grupos OH- primario y/o secundario, grupos NH- y/o grupos NH<sub>2</sub>;

una funcionalidad nominal de 2 a 8; y

un peso equivalente comprendido entre 100 y 4000, preferiblemente entre 500 y 2000;

b2) desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 30 partes, preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 30 partes, por 100 partes de componentes b1, b2 y b3 de un componente prolongador de cadena y/o entrecruzador, compuesto de al menos un prolongador de cadena y/o al menos un entrecruzador que tenga un peso equivalente menor que 100, cuyos grupos funcionales sean grupos OH-, al menos el 50% de los cuales sean grupos OH- primario y cuya funcionalidad sea de 2 a 6; y/o

b3) un componente iniciador de amina que forme un sistema co-catalítico con componente de catalizador C y que esté compuesto de al menos un iniciador de amina que tenga una funcionalidad de 2 a 6 y un peso equivalente igual o menor que 200, y que comprenda al menos un grupo NH<sub>2</sub>- o NH- alifática o alicíclica; y

C) un componente catalizador que esté sustancialmente exento de plomo y que comprenda al menos un catalizador órgano bismútico (III).

Además de estos componentes, la primera mezcla de reacción comprenderá usualmente pigmentos y/o colorantes.

El componente de isocianato puede comprender un compuesto de isocianato o una mezcla de compuestos de isocianato. Los compuestos de isocianato adecuados pueden ser muy diferentes. Una característica esencial de los compuestos de isocianato es la de que comprendan al menos dos grupos NCO que no estén unidos directamente a un grupo aromático. De este modo, el material de poliuretano obtenido puede hacerse estable frente a la luz. El componente de isocianato comprende, preferiblemente, monómeros o trímeros de IPDI (isoforonedisocianato), o una mezcla de los mismos, teniendo la mezcla de monómero/trímero de IPDI preferiblemente un contenido de NCO comprendido entre 24,5 y 34% en peso. Opcionalmente, puede usarse también un prepolímero de isocianato, en el que una parte de los grupos NCO- ha reaccionado ya con un compuesto que contiene hidrógeno activo. En vez de IPDI pueden usarse otros isocianatos "no aromáticos", tales como TMXDI, HDI, H6XDI y H12MDI, o derivados de los mismos. Estos isocianatos se describen en el documento EP-B-0 379 246, cuya descripción se incluye aquí a modo de referencia.

Los componentes reactivos al isocianato comprenden en primer lugar un componente que contiene hidrógeno activo. Este componente está compuesto de uno o más compuestos que contienen hidrógeno activo, los cuales tienen un peso equivalente comprendido entre 100 y 4000 y una funcionalidad nominal de 2 a 8. Estos compuestos que contienen hidrógeno activo son, preferiblemente, polioles poliéter con grupos OH- terminales preparados por poliadición de óxido de propileno y/o óxido de etileno sobre iniciadores de bajo peso molecular con grupos OH-, NH- y/o NH<sub>2</sub>- y que tienen una funcionalidad de 2 a 8. Esta funcionalidad corresponde a la funcionalidad nominal del polioliol poliéter. Preferiblemente, la funcionalidad nominal del compuesto que contiene hidrógeno activo es de 2 a 4. Con vistas a la reactividad del compuesto que contiene hidrógeno activo, preferiblemente al menos el 50%, y más preferiblemente al menos el 70% de los grupos OH- reactivos al isocianato son grupos OH- primarios.

En vez, o además, de los grupos OH, los compuestos que contienen hidrógeno activo pueden contener también grupos NH- o NH<sub>2</sub>- reactivos al isocianato. Ejemplos e tales compuestos son las denominadas "Jeffamines" de Texaco.

5 Otros tipos de compuestos que contienen hidrógeno activo son los polioles poliéster que forman productos de condensación de éster de ácido dicarboxílico con polialcoholes de bajo peso molecular, que tienen una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, correspondiente a la funcionalidad nominal del polioli poliéster.

Otros compuestos que contienen hidrógeno activo adecuados son los politetrametileno éter glicoles (PTMG), los cuales son politetrahidofurano con un 100% de grupos OH- primarios, y que tienen una funcionalidad nominal de 2 y un número de hidroxilos de 35 a 200.

10 Los componentes reactivos al isocianato comprenden además un componente entrecruzador y/o prolongador de cadena, compuesto de al menos un entrecruzador y/o de al menos un prolongador de cadena, cuyos grupos funcionales son grupos OH-. El prolongador de cadena y/o el entrecruzador tienen un peso equivalente menor que 100. La presencia de tal entrecruzador y/o prolongador de cadena es requerida normalmente, pero no siempre. Se usa en una cantidad de 0 a aproximadamente 30 partes, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 partes, por cada 100 partes de componente b1, b2 y b3.

15 Son entrecruzadores o prolongadores de cadena preferidos típicos, con solamente grupos OH- activos, los cuales tienen una funcionalidad de 2 a 4, un número de hidroxilos superior a 250 y una concentración de grupos OH- primarios superior al 50%, el etilén glicol, el propanodiol, el butanodiol, el pentanodiol, el hexanodiol, la glicerina, el trimetilolpropano, la trietanolamina, el trimetiloletano, el pentaeritrol, el bisfenol A, y el ciclohexanodimetanol, y también posibles productos de adición de todos esos ejemplos con menos de 5 o con 5 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno por mol de prolongador de cadena/entrecruzador.

20 Los componentes reactivos al isocianato pueden finalmente comprender un componente iniciador de amina que forme un sistema co-catalítico con el componente C de catalizador. Tales iniciadores se han descrito, entre otras publicaciones, en los documentos US-A-4 150 206 y US-A-4 292 411, contando con que se requiere una funcionalidad mínima de 2.

A este respecto se consideran generalmente las alcanolaminas o las poliaminas alifáticas o alicíclicas que tengan un grupo amino no directamente unido a un anillo aromático. El número de grupos NH- y/o NH<sub>2</sub>- es de al menos 2, si no hay presentes grupos OH-, y de al menos 1 si hay presentes grupos de OH-. El número total de grupos reactivos formados por los -NH-, -NH<sub>2</sub> o -OH, varía principalmente entre 2 y 5.

30 Son compuestos típicos preferidos, notablemente compuestos alifáticas que tengan una funcionalidad de 2 a 4, los siguientes: monoetanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, etilenodiamina, isofoforonodiamina, N,N'-dimetil(dietil)-etilenodiamina, 2-amino-2-metil(o etil)-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-metil(etil)-1,3-propanodiol.

35 Las "Jeffamines" (Texaco) (productos de adición del óxido de propileno que tienen principalmente grupos NH<sub>2</sub> terminales primarios, o grupos NH secundarios -funcionalmente de 2 a 3). Productos de adición del óxido de propileno y/o del óxido de etileno sobre iniciador de etilenodiamina (2 a 8 moles/mol de etilenodiamina).

40 La composición puede contener también aditivos apropiados, incluyendo, a modo de ejemplo y no de limitación, cualquier combinación de los siguientes: estabilizadores frente al calor y a la luz ultravioleta, estabilizadores frente al pH, antioxidantes, agentes deslustradores, agentes tensioactivos, negro de carbón, agentes tixotrópicos (por ejemplo, sílice amorfa), y cargas tales como de partículas de arcilla.

Los componentes antes mencionados de la formulación de poliuretano estable frente a la luz se han descrito ya con más detalle en el documento EP-B-0 379 246, cuya descripción se incluye aquí a modo de referencia.

45 El componente catalizador está, como se ha descrito, exento de plomo pero por lo demás puede contener todos los catalizadores como se ha descrito en el documento EP-B-0 379 246. Estos catalizadores incluyen catalizadores órgano bismúticos, catalizadores de organcín (incluidos carboxilatos de Sn(IV)<sub>m</sub> y carboxilatos de dialquildistannoxano y haluro de alquilestaño) y los denominados catalizadores alcalinos (tales como los diazobiciclo-alquenos). Los catalizadores órgano metálicos especiales, incluyendo también los catalizadores organcín, los cuales pueden ser usados para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles, se describen con más detalle en el documento WO 2004/000905. La descripción de esos catalizadores queda también aquí incorporada por su referencia.

55 En el método de acuerdo con el invento, se hace uso preferiblemente de al menos un catalizador órgano bismútico (III), más en particular de octoato de bismuto, de neodecanato de bismuto o de oleato de bismuto. Aunque es también posible usar un catalizador de organcín, la cantidad de este catalizador puede ser reducida, dado el curado acelerado que se proporciona mediante el rociado con anticipación de la segunda mezcla de reacción de poliuretano. Con objeto de reducir la cantidad de metales pesados en el elastómero de poliuretano y/o la emisión de compuestos orgánicos volátiles, la primera mezcla de reacción de poliuretano está o bien sustancialmente exenta de

estaño, o bien contiene menos de 600, preferiblemente menos de 400 y más preferiblemente menos de 200 ppm del elemento estaño.

5 También, con vistas a reducir la emisión, el componente de isocianato y los componente reactivos al isocianato se mezclan en una relación entre sí que el índice NCO de la primera mezcla de reacción de poliuretano es superior a 90, preferiblemente superior a 95, más preferiblemente superior a 100, y lo más preferiblemente superior a 105, siendo el índice de NCO preferiblemente menor que 120. También se ha comprobado que con tal índice de NCO alto, puede también reducirse el "tacto gomoso" del revestimiento. Un inconveniente de tales valores altos de NCO está, sin embargo, en el más largo tiempo de curado y en la menor flexibilidad.

10 Para lograr la flexibilidad requerida de la primera capa de poliuretano, los componentes reactivos al isocianato de la primera mezcla de reacción de poliuretano comprenden, preferiblemente, al menos un flexibilizador, el cual reduce el módulo de flexión de la primera capa de poliuretano y que comprende al menos un grupo reactivo al isocianato. Este grupo asegura que el flexibilizador queda incorporado en la red de poliuretano, de modo que no pueda migrar. Los flexibilizadores más adecuados son monofuncionales y comprenden solamente un grupo reactivo al isocianato. Otros flexibilizadores pueden contener, sin embargo, uno o más de otros grupos reactivos al isocianato, que sean menos reactivos que dicho grupo reactivo al isocianato, de modo que al menos parte de ellos no reaccione con los grupos de isocianato durante el curado de la primera mezcla de reacción de poliuretano. Flexibilizadores que parecen ser bastante efectivos, comprenden una cadena de polietilén glicol e incluyen, en particular, un polietilenglicol monoalquil éter, más en particular polietilén glicol monometil éteres que tienen un peso molecular superior a 200, preferiblemente superior a 300 y más preferiblemente superior a 400, pero menor que 1000, preferiblemente menor que 900 y más preferiblemente menor que 800. El flexibilizador se usa, preferiblemente, en una cantidad de al menos 3, de al menos 5, y más preferiblemente de al menos 7 partes en peso por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato, siendo la cantidad de flexibilizador, sin embargo, preferiblemente menor que 20, más preferiblemente menor que 18 y lo más preferiblemente menor que 16 partes en peso por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.

25 El flexibilizador se añade, preferiblemente, a la mezcla de poliol. Sin embargo, puede también añadirse a la mezcla de isocianato. En ese caso, primero reaccionará con un poliisocianato para formar un producto de reacción que comprenda al menos unos grupos de NCO libres, que aseguren que el flexibilizador queda incorporado a la red de poliuretano. Tal producto de reacción puede también prepararse de antemano, y añadirlo al componente de isocianato.

30 La composición de la segunda mezcla de reacción de poliuretano es principalmente la misma que la composición antes descrita de la primera composición de poliuretano, excepto por el hecho de que contiene al menos un poliisocianato aromático, de modo que es más reactiva y por consiguiente no tiene que contener un catalizador, o que basta con que tenga una cantidad considerablemente menor del mismo. Además, aunque es posible incluir también un flexibilizador en la segunda mezcla de reacción, esto no será en general requerido, a la vista de la más alta flexibilidad que puede conseguirse por medio de los poliisocianatos aromáticos. Finalmente, aunque pueden también añadirse pigmentos y/o colorantes a la mezcla de reacción de poliuretano aromático (por ejemplo, cuando se rocíe en áreas que contengan solamente una capa muy delgada de de poliuretano alifática), no es en general necesario incluir tales pigmentos y/o colorantes en la mezcla de reacción de poliuretano aromático.

40 Como ejemplos de poliisocianatos que pueden seleccionarse para la segunda capa aromática se incluyen los diisocianatos que tienen estructuras de anillo aromático cerrado, tales como el prepolímero de difenilmetano diisocianato (prepolímero MDI) o difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), o isómeros mezclados de MDI o mezclas de los anteriores, los cuales están disponibles de la firma BASF Elastogran (Lupranat), de la Dow Chemical Company (Isonate), de la firma Bayer (Desmodur) o de la firma Huntsman (Suprasec).

45 Los antes mencionados poliisocianatos aromáticos no estables frente a la luz, son muy deseables para su uso, a la vista de su más alta reactividad si se compara con la de los poliisocianatos alifáticos y a la vista de las mejores propiedades mecánicas (por ejemplo, de resistencia a la tracción, de alargamiento y de resistencia al desgarramiento) de los elastómeros de poliuretano obtenidos con esos poliisocianatos aromáticos no estables frente a la luz.

50 La primera mezcla de reacción de poliuretano se formula, preferiblemente, de modo que la primera capa de poliuretano elastómero tenga una densidad media de al menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferiblemente de al menos  $700 \text{ kg/m}^3$ , y más preferiblemente de al menos  $800 \text{ kg/m}^3$ . Para reducir los efectos negativos de la capa exterior de poliuretano alifática sobre las propiedades mecánicas del revestimiento de material compuesto, su grosor medio (determinado dividiendo su volumen por el área de la superficie de su cara frontal) es preferiblemente menor que 1 mm, más preferiblemente menor que 0,8 mm, y lo más preferiblemente menor que 0,6 mm.

55 La segunda capa de poliuretano elastómero tiene, preferiblemente, una densidad media de al menos  $250 \text{ kg/m}^3$ , más preferiblemente de al menos  $300 \text{ kg/m}^3$ , y lo más preferiblemente de al menos  $350 \text{ kg/m}^3$ .

En una primera realización, la segunda capa de poliuretano tiene una densidad media de al menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferiblemente de al menos  $700 \text{ kg/m}^3$ , y más preferiblemente de al menos  $775 \text{ kg/m}^3$ . Esta realización está



destinada especialmente a conseguir una alta flexibilidad del revestimiento. Debido al bajo módulo de flexión de la segunda capa de poliuretano, por ejemplo a un módulo de flexión de 15 MPa, o incluso más bajo, el revestimiento de material compuesto tiene, por ejemplo, un módulo de flexión comprendido entre 15 y 30 MPa. El revestimiento de material compuesto tiene en esta realización, preferiblemente, un grosor medio comprendido entre 0,8 y 2,0 mm, siendo ese grosor medio preferiblemente menor que 1,6 mm, y más preferiblemente menor que 1,4 mm.

En una segunda realización, la segunda capa de poliuretano tiene una densidad media de menor de 600 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de menos de 550 kg/m<sup>3</sup>, y más preferiblemente de menos de 500 kg/m<sup>3</sup>. Debido a esa más baja densidad, la segunda capa de poliuretano tiene incluso una mayor flexibilidad, de modo que el revestimiento de material compuesto puede tener, por ejemplo, un módulo de flexión medio comprendido entre 5 y 15 MPa. En esta segunda realización, la dureza de la segunda capa de poliuretano se reduce preferiblemente a una dureza Shore A, que se mide de acuerdo con la norma DIN 53505, menor que 30, preferiblemente menor que 25 y más preferiblemente menor que 20 (si la segunda capa de poliuretano es más delgada que 6 mm deberán apilarse dos o más capas, una sobre otra, cuando se mida la dureza Shore A de acuerdo con la norma DIN 53505). La segunda capa de poliuretano tiene preferiblemente un grosor medio de al menos 1 mm, preferiblemente de al menos 1,5 mm, y más preferiblemente de al menos 2,0 mm. De este modo, se puede conseguir un tacto único de revestimiento y una sensación de alta calidad, es decir, un tacto de cuero, debido al denominado "Schiebe-Effekt", que se produce especialmente cuando la primera capa de poliuretano es suficientemente delgada y flexible. El grosor medio de la segunda capa de poliuretano es preferiblemente menor de 15 mm, más preferiblemente menor de 10 mm, y lo más preferiblemente menor de 5 mm.

La densidad reducida de la segunda capa de poliuretano aromática puede conseguirse añadiendo un agente de soplado químico (tal como agua) y/o un agente de soplado físico (líquido en baja ebullición) a la segunda mezcla de reacción. Además, o alternativamente, es también posible añadir un gas a la mezcla de reacción, de modo que la misma sea rociada en forma de una espuma desde la boquilla. Esto puede hacerse, por ejemplo, como se ha descrito en el documento WO 2005/000481, añadiendo un gas tal como nitrógeno o dióxido de carbono a la mezcla de reacción antes de mezclarla en la mezcladora estática, o bien añadiendo el gas al poliol y/o a la mezcla de isocianato.

La primera capa de poliuretano descrita en lo que antecede, no necesariamente tiene que ser parte de un revestimiento de poliuretano de material compuesto, pero puede formar un revestimiento de poliuretano de elastómero flexible como tal. Está claro que en este último caso, cuando se usa como revestimiento de poliuretano como tal, se proporciona opcionalmente con una capa de espuma de respaldo mediante un proceso de espuma de respaldo directa, el grosor medio se puede aumentar algo con el fin de conseguir las propiedades mecánicas de revestimiento deseadas, tales como resistencia a la tracción y resistencia al desgarramiento.

**Ejemplo 1**

Tabla 1: Tiempo del ciclo de producción de revestimiento de poliuretano alifático de la técnica anterior y de un revestimiento de poliuretano de material compuesto

	revestimiento alifático (técnica anterior)	Revestimiento de material compuesto
tiempo de rociado de ERA	30 s	30 s
cambio de pistola	15 s	15 s
rociado previo	3 s	3 s
rociado con mezcla de reacción de poliuretano alifático (14 g/s)	98 s	32 s
cambio de pistola	-	14 s
rociado previo	-	3 s
rociado con mezcla de reacción de poliuretano aromático (14 g/s)	-	72 s
tiempo de curado	210 s	90 s
tiempo total del ciclo	356 s	260 s

En este primer ejemplo, se compara el tiempo total del ciclo (en segundos) entre el de un revestimiento alifático de 1,2 mm de grosor (técnica anterior) y el de un revestimiento de material compuesto de acuerdo con el invento.

Después del primer rociado con un agente de desprendimiento externo sobre la superficie del molde, se rocía con una mezcla de reacción de poliuretano alifática (correspondiente a la formulación A de la Tabla 3) durante 98 s, con un caudal de 14 g/s sobre una superficie del molde. Esto conduce a un revestimiento de poliuretano con un grosor medio de aproximadamente 1,2 mm (densidad de aproximadamente 950 kg/m<sup>3</sup>). Esta mezcla de reacción de poliuretano exige un tiempo de curado de 210 s, lo cual lleva el tiempo total del ciclo a 356 s. El tiempo de curado se define como el tiempo que se necesita para desmoldear el revestimiento sin riesgo de deformación permanente, y se determina de acuerdo con la “Prueba del Cubo”, que se escribirá con más detalle.

En la realización en la que se produce un revestimiento de material compuesto, se rocía primero con la misma mezcla de reacción de poliuretano alifática, durante 32 s, sobre la misma superficie del molde con el mismo caudal. Esto conduce a una capa de revestimiento de poliuretano de un grosor medio de aproximadamente 0,4 mm. Se cambia después la pistola de rociar e inmediatamente después se rocía con una segunda mezcla de poliuretano aromático con el mismo caudal (14 g/s) durante 72 s sobre la cara posterior de la primera capa (alifática), con lo que se obtiene un revestimiento aromático con un grosor medio de aproximadamente 1,0 mm de grueso (densidad de aproximadamente 800 kg/m<sup>3</sup>). Esta segunda capa se cura después durante 90 s, después de lo cual se separa del molde del revestimiento de material compuesto.

Como puede verse en la Tabla 1, el tiempo total de rociado es comparable en ambos ejemplos. Sin embargo, en la realización en la que se produce el revestimiento de material compuesto, se puede reducir el tiempo total del ciclo de 356 s a 260 s (una reducción del 27%) debido al hecho de que el tiempo de curado de la segunda (la capa aromática) es mucho menor, si se compara con el de la capa de revestimiento alifática (90 s frente a 210 s) y debido también al hecho de que el curado de la capa de poliuretano alifática se acelera mediante la interacción con la capa de poliuretano aromática. De hecho, a pesar de que la capa de poliuretano alifática tenía un tiempo de curado de 210 s, podía ser desmoldeada al cabo de 180 segundos después de haber detenido de la capa de poliuretano alifática. La “prueba del cubo” demostró que el tiempo de curado de la capa de poliuretano alifática se redujo efectivamente a un valor incluso por debajo de 180 segundos.

Determinación del tiempo de curado de acuerdo con la “prueba del cubo”

El tiempo de curado puede determinarse por aproximación, desmoldeando los revestimientos al cabo de diferentes tiempos después de “detener el rociado” y de someter esos revestimientos a la “prueba del cubo”. En esa “prueba del cubo” se pliegan los revestimientos directamente después de desmoldearlas, se meten en un cubo y se dejan reposar durante otras 2 horas. Después se sacan los revestimientos del cubo, se estiran de nuevo hasta su tamaño total, y se evalúan en cuanto a deformaciones permanentes (abolladuras, pliegues, marcas,.....).

El tiempo mínimo después de “detener el rociado” al cabo del cual pueden ser desmoldeados los revestimientos y de modo que no se produzcan deformaciones permanentes después de la “prueba del cubo”, se determina entonces como el tiempo de curado (mínimo).

Ejemplo 2

Tabla 2: Formulaciones que demuestran el efecto de los diferentes flexibilizadores sobre el tiempo de curado y sobre la flexibilidad y otras propiedades mecánicas de los elastómeros de poliuretano (exentos de plomo)

	A (ref)	B	C	D	E	F	G	H
Polyfast PF 3562	108,6	108,6	108,6	108,6	108,6	108,6	108,6	108,6
Isofast IF 3462 T	52,7	54,8	56,8	54,2	55,6	55,6	57,0	54,6
Carbowax MPEG350	0	5	10	0	0	0	0	0
Carbowax MPEG500	0	0	0	5	10	10 <sup>(1)</sup>	15	0
Carbowax MPEG750	0	0	0	0	0	0	0	10
Tiempo de Curado (s)	180	200	210	200	210	200	240	210
Densidad (kg/m <sup>3</sup> ) ISO 1183-1	990	980	985	1000	1025	960	1025	1025
Resistencia a tracción (MPa) DIN/EN/IS O 520 527-3	3,90	2,75	2,90	2,46	2,80	260	2,42	3,16
Alargamiento (%) DIN/EN/IS O 527-3	75	90	85	90	100	95	110	85

	A (ref)	B	C	D	E	F	G	H
Resistencia al desgarramiento N/mm DIN 53515	4,0	3,5	3,3	2,7	3,2	3,1	2,9	3,5
Módulo de flexión (MPa) ASTM D790	38	24	20	22	18	18	12	27
<sup>(1)</sup> Partes de flexibilizador añadidas a la mezcla de isocianato en vez de a la mezcla de polioli								

5 En la Tabla 2, el efecto del flexibilizador sobre el tiempo de curado y sobre el módulo de flexión del revestimiento de elastómero de poliuretano es evidente. Las formulaciones de poliuretano estaban exentas de plomo, y solamente contenían octoato de bismuto y dimetiltindineodecanoato como catalizadores órgano metálicos. En los ejemplos se hizo uso de un flexibilizador monofuncional, más concretamente de un metoxi-poliéterilén glicol (CH<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH) con diferentes pesos moleculares (respectivamente, 350, 500 y 750). Este producto está disponible comercialmente de la firma Dow Chem. Corp.

Como puede verse de los tiempos de curado, el tiempo de curado aumenta y el módulo de flexión disminuye al aumentar la cantidad de flexibilizador, y eso significa que la revestimiento de elastómero se hace más flexible al aumentar la cantidad de flexibilizador.

10 El incremento del tiempo de curado puede explicarse por el hecho de que la red de polímero formada es menos perfecta y contiene cadenas colgantes, lo que da lugar a una sensibilidad mucho mayor a las abolladuras para tiempos de curado demasiado cortos. El ejemplo F muestra que el aumento del tiempo de curado es menor cuando se añade el flexibilizador a la mezcla de isocianato.

#### Ejemplo 3

15 Tabla 3: Formulaciones que demuestran el efecto del índice de NCO- en los valores de emisión y de empañamiento, en el tiempo de curado y en el tacto gomoso de los elastómeros de poliuretano (exentos de plomo).

	A	B(ref)	C	D	E	F	G	H
Polyfast PF 3582	108,6	108,6	108,6	198,6	108,6	108,6	108,6	108,6
Isofast IF 3462 T	51,6	54,4	57,2	59,9	62,7	63,7	64,7	65,7
Caebowax MPEG50 0	7	7	7	7	7	10	13	16
Índice de NCO-	90	85	100	105	110	110	110	110
Tiempo de Curado (s)	210	200	215	225	225	235	240	240
TVOC (ppm) VDA 278	480	510	460	460	430	450	460	440
TFOG (ppm) VDA 278	310	300	260	190	140	160	190	210
Tacto Gomoso <sup>(1)</sup>	--	-	0	+	++	++	++	++
Módulo de Flexión (MPa) ASTM D790	12	20	27	35	43	35	30	23
<sup>(1)</sup> : varía desde -- (tacto gomoso muy malo, sensación muy parecida a la del plástico) hasta ++ (cuero muy bueno - o tacto similar al del revestimiento)								

20 En la Tabla 3 puede verse que el aumento en el índice de NCO- conduce a más bajas emisiones y más claramente a valores de empañamiento inferiores, y que da lugar a un mejor tacto por lo que se refiere al "tacto gomoso". Aunque este tacto gomoso es una evaluación subjetiva, el efecto es tan claro entre los extremos de los índices de NCO evaluados, que puede ser evaluado por cualquiera que sea experto en la técnica.

Sin embargo, al aumentar el índice de NCO, los tiempos de curado aumentan ligeramente pero, lo que importa, es que el módulo de flexión aumenta espectacularmente, incluso cuando se usa una cierta cantidad de flexibilizador. Para contrarrestar ese efecto, puede añadirse flexibilizador extra, pero eso produce también un impacto negativo en el curado para el revestimiento alifática (véase el ejemplo H en comparación con el E).

**Ejemplo 4**

5 En el ejemplo H de la Tabla 3 se puede obtener un bajo módulo de flexión para un revestimiento de poliuretano alifática, incluso para un índice de NCO alto, añadiendo para ello una gran cantidad de flexibilizador. Como se ha explicado aquí en lo que antecede, el tiempo de curado aumenta con ello a 240 segundos. Con objeto de limitar ese aumento en el tiempo de curado, esa capa de poliuretano alifática puede ser rociada de acuerdo con el invento en una capa más delgada, después de lo cual se rocía una segunda capa aromática (del mismo modo que en el Ejemplo 1).

Tabla 4: Valores del empañamiento y de la emisión y tiempos de curado de revestimientos de material compuesto

		H <sup>(4)</sup> (ejemplo comparativo)	I <sup>(4)</sup>	J <sup>(4)</sup>
Capa 1 (alifática)	mm	1	0,4	0,4
Capa 2 (aromática)	mm	0	0,6	0,6
Tiempo de curado	s	240	<180 <sup>(3)</sup>	>180 <sup>(3)</sup>
TVOC (VDA 278)	ppm	440	200	85
TFOG (VDA 278)	ppm	210	90	40
Tacto gomoso <sup>(1)</sup>		++	++	++
Módulo de Flexión (ASTM D 790)	MPa	23	16	16

<sup>(1)</sup>: varía desde -- (tacto gomoso muy malo, tacto muy parecido al del plástico) hasta ++ (cuero muy bueno - o tacto similar al del revestimiento).

<sup>(2)</sup>: la primera capa (alifática) solamente contiene un catalizador de Bi (en la misma cantidad que en los ejemplos H e I). No se añadió el catalizador de Sn.

<sup>(3)</sup>: tiempo total de curado después de detener el rociado de la primera capa (alifática). Los valores menores que 180 s no se determinaron más exactamente, ya que fueron precisos 180 s para rociar y curar la capa aromática. Para el ejemplo J la capa alifática no había curado todavía por completo después de transcurridos 180 s.

<sup>(4)</sup>: la capa alifática en los Ejemplos H e I contiene también un catalizador de Bi, así como un catalizador de Sn en una cantidad comparable.

10 En la producción de un revestimiento de material compuesto (Ejemplo I) no solamente se disminuyó el tiempo de curado (<180 s frente a 240 s), sino que como puede verse en la Tabla 4, también se pueden reducir en un grado significativo el valor de emisión (TVOC) y el valor de empañamiento (TFOG). Además, como puede verse en el Ejemplo J, se pueden obtener valores incluso más bajos de emisión y de empañamiento, omitiendo para ello el catalizador de Sn en la primera capa (alifática). A pesar del hecho de que en esa primera capa se omite el catalizador de Sn, el revestimiento de material compuesto podía ser desmoldeada al cabo de 180 s, pero se comprobó que la capa alifática no había curado por completo todavía, y que era necesario un tiempo de curado algo más largo para conseguir el curado completo de esa capa.

**Ejemplo 5**

Tabla 5: Módulos de flexión de la capa de poliuretano alifática y de la capa de poliuretano aromática de un revestimiento de material compuesto y módulo de flexión medio de las mismas

	primera capa de revestimiento (alifática)	segunda capa de revestimiento (aromática)
densidad	960 kg/m <sup>3</sup>	870 kg/m <sup>3</sup>
grosor de la capa	0,4 mm	0,6 mm
módulo de flexión	25 MPa	15 MPa
módulo de flexión del revestimiento de material compuesto	18 MPa	

Este ejemplo demuestra que proporcionando una capa de revestimiento alifática suficientemente delgada, el revestimiento de material compuesto puede hacerse todavía bastante flexible mediante la aplicación de una capa de revestimiento aromática sobre la cara posterior de la primera capa.

**Ejemplo 6**

- 5 Tabla 6: Tacto similar al del cuero obtenido por medio de una capa de revestimiento aromático expandida debajo de una capa de revestimiento alifática flexible

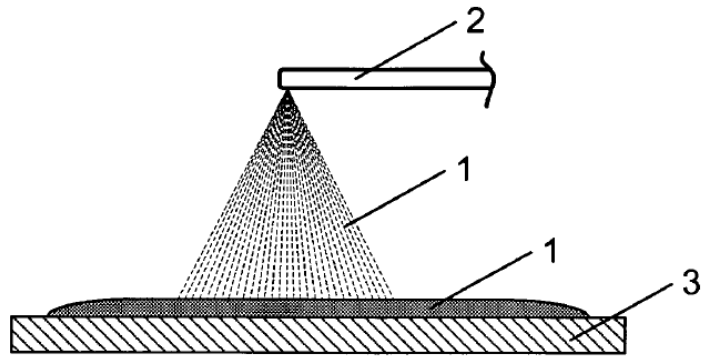
	primera capa de revestimiento (alifática)	segunda capa de revestimiento (aromática)
densidad	950 kg/m <sup>3</sup>	350 kg/m <sup>3</sup>
grosor de la capa	0,4 mm	2,5 mm
dureza Shore A		15
módulo de flexión	25 MPa	
"Schiebe-Effekt" del revestimiento de material compuesto	claramente presente	

- 10 Este ejemplo muestra que combinando una primera capa de revestimiento flexible con una segunda capa que tenga una baja densidad y una baja dureza Shore A, se obtiene un revestimiento de material compuesto con un denominado "Schiebe-Effekt" o tacto similar al del cuero. La densidad de la capa de revestimiento aromática se redujo rociándola por medio de una boquilla de rociar como se describe en el documento WO 2005/000441, e introduciendo gas nitrógeno en la cabeza de mezclado para crear una espuma. Debido a esa más baja densidad, la capa de revestimiento aromático y el revestimiento de material compuesto tenían un módulo de flexión que era incluso más bajo que el del Ejemplo 5, y más en particular un módulo de flexión comprendido entre 5 y 15 MPa.

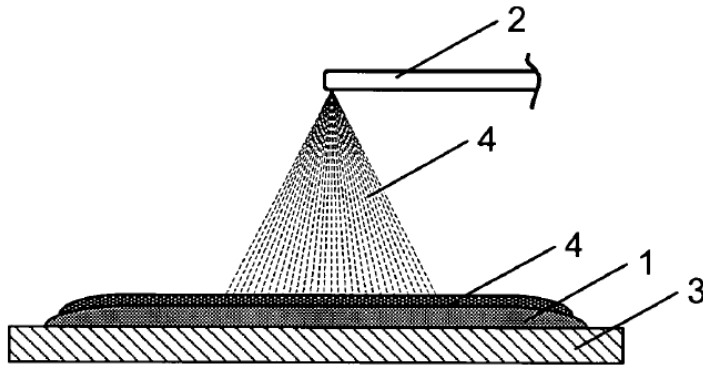
## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una capa de revestimiento de poliuretano de elastómero flexible que comprende los pasos de:
- 5 - proporcionar una mezcla de reacción de poliuretano que está compuesta por componentes que comprenden al menos un componente de isocianato, componentes reactivos al isocianato, y un componente catalizador, estando compuesto el componente de isocianato de al menos un isocianato que tenga al menos dos grupos NCO que no esté unidos directamente a un grupo aromático, y estando el componente de catalizador sustancialmente exento de plomo;
- rociar una capa de dicha primera mezcla de reacción de poliuretano sobre una superficie de un molde;
- 10 - permitir que cure la mezcla de reacción de poliuretano para producir la capa de revestimiento de poliuretano; y
- separar la capa de revestimiento de poliuretano producida de la superficie del molde,
- caracterizado por que
- los componentes reactivos al isocianato de dicha mezcla de reacción de poliuretano comprenden al menos un flexibilizador, el cual reduce el módulo de flexión del revestimiento y que comprende al menos un grupo reactivo al isocianato.
- 15
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho flexibilizador es un flexibilizador monofuncional que comprende solamente un grupo reactivo al isocianato.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho flexibilizador comprende grupo reactivo al isocianato y uno o más de otros grupos reactivos al isocianato que son menos reactivos que dicho grupo reactivo al isocianato, de modo que al menos una parte de ellos no reacciona con los grupos de isocianato durante el curado de la mezcla de reacción de poliuretano.
- 20
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicho flexibilizador comprende una cadena de polietilenglicol.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho flexibilizador comprende un polietilenglicol monoalquiléter.
- 25
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se hace uso de un componente de isocianato que comprende el producto de la reacción de dicho flexibilizador con un poliisocianato, para componer la mezcla de reacción de poliuretano.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** dicha mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos 3 partes en peso de dicho flexibilizador por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.
- 30
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** dicha mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos 5 partes en peso de dicho flexibilizador por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.
- 35
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** dicha mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos 7 partes en peso de dicho flexibilizador por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** dicha mezcla de reacción de poliuretano comprende menos de 20 partes en peso de dicho flexibilizador por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.
- 40
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** dicha mezcla de reacción de poliuretano comprende menos de 18 partes en peso de dicho flexibilizador por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** dicha mezcla de reacción de poliuretano comprende menos de 16 partes en peso de dicho flexibilizador por cada 100 partes en peso de los componentes reactivos al isocianato.
- 45
13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** el componente de isocianato y los componentes reactivos al isocianato de dicha mezcla de reacción de poliuretano, reaccionan de acuerdo con un índice de NCO superior a 90, preferiblemente superior a 95, más preferiblemente superior a 100, y lo más preferiblemente superior a 105, siendo el índice de NCO, preferiblemente, menor que 120.
- 50

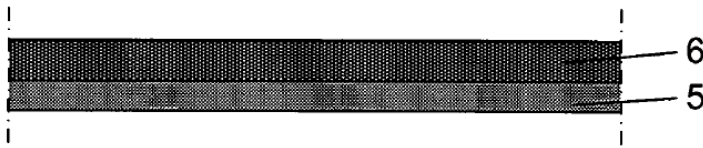
14. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** la capa de revestimiento de poliuretano producida tiene una densidad media de al menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferiblemente de al menos  $700 \text{ kg/m}^3$ , y más preferiblemente de al menos  $800 \text{ kg/m}^3$ .
- 5 15. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** una mezcla de reacción de poliuretano adicional, que comprende un poliisocianato aromático, se rocía sobre al menos una parte de dicha capa de dicha mezcla de reacción de poliuretano para producir otra capa de poliuretano que se adhiera a dicha capa de revestimiento de poliuretano para producir un revestimiento de poliuretano de material compuesto de elastómero flexible.



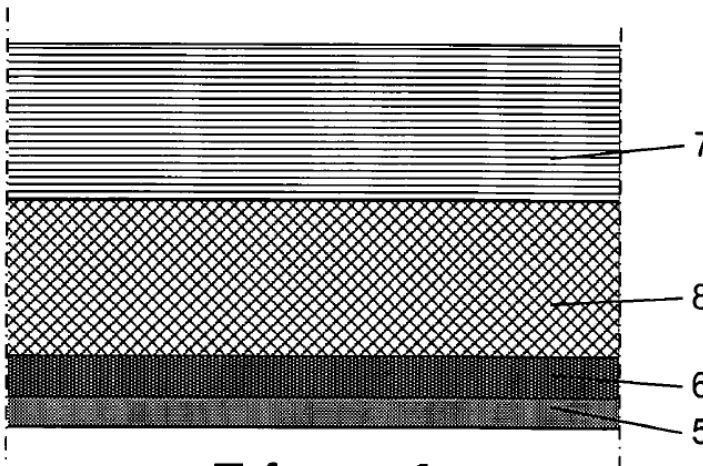
**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**