

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 336**

51 Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2013 PCT/EP2013/050639**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2013 WO13107722**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2013 E 13700230 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2804883**

54 Título: **Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz**

30 Prioridad:

17.01.2012 DE 102012200630

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER ZU BERSTENHORST, BIRGIT;
HALPAAP, REINHARD;
EISEN, NORBERT;
PFEUFFER, UWE y
MURLOWSKI, GREGOR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 608 336 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

Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz

La invención se refiere a piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, a partir de isocianatos, poliols y agentes de extensión de cadena y/o reticulantes, así como a su uso.

5 Los poliuretanos (PUR) a base de isocianatos con grupos NCO unidos aromáticamente tienden, de manera conocida, a decoloraciones por el efecto de la luz. Eso supone un problema en usos en exteriores o en piezas internas que se encuentran bajo el efecto de la luz. Para producir piezas de moldeo inalterables a la luz resistentes a la luz se requiere, por tanto, una superficie con tales propiedades.

10 Para la producción de poliuretanos con una alta resistencia a la luz se utilizan habitualmente isocianatos unidos alifáticamente. Un uso de tales isocianatos para la producción de PUR resistentes a la luz se describe en el documento EP-B 0379246. Aquí, se producen recubrimientos superiores resistentes a la luz, por ejemplo para su aplicación sobre paneles de instrumentos. Es posible fabricar recubrimientos alifáticos compactos y espumados.

15 Precisamente en aplicaciones como, por ejemplo, en interiores de coches o en aplicaciones en las que se usa poliuretano como capa decorativa, se necesitan con frecuencia sistemas compactos, insensibles, lo más "indestructibles" posible (sistemas que no se estropean por diversas influencias). Estos deberían tener una dureza Shore A de al menos 70, preferentemente de al menos 75. En la producción de tales poliuretanos a partir de poliols y poliisocianato deberían utilizarse además poliisocianatos fáciles de procesar desde el punto de vista de la higiene del trabajo.

20 Los isocianatos alifáticos son, de manera conocida, mucho menos reactivos que los aromáticos, por lo que debe suministrarse mucha menos energía a la reacción. Por tanto se necesitan con frecuencia temperaturas de herramienta de 70-90 °C, si quiera para iniciar la reacción y para poder aportar endurecimiento. Así, en los sistemas descritos hasta ahora, tal como se conocen por ejemplo a partir de los documentos WO 2004/000905, EP-B 0379246, EP-A 0929586, se utilizan poliisocianatos alifáticos con un alto porcentaje de diisocianato monomérico, para que pueda tener lugar mediante una reacción fuertemente exotérmica, con la formación de un elevado porcentaje de grupos uretano, un endurecimiento suficiente. Un endurecimiento de estos sistemas solo puede conseguirse mediante catálisis especial.

30 Por lo demás, se da cada vez más valor a la seguridad en la producción. A este respecto, es deseable tener que arreglárselas con la menor cantidad posible de sustancias nocivas, lo que incluye tanto aspectos relacionados con la salud como económicos, ya que la seguridad debe garantizarse mediante puntos de succión adicionales, cerramientos, etc. Por tanto, desde el punto de vista de la higiene del trabajo, los poliisocianatos pobres en monómeros se prefieren a los diisocianatos monoméricos. Los diisocianatos monoméricos alifáticos están clasificados por lo general como sustancias nocivas tóxicas y tienen una considerable presión de vapor, de modo que, en el procesamiento de diisocianato monomérico, este puede llegar a la atmósfera de trabajo. Por tanto debería trabajarse, por motivos de seguridad, con sistemas pobres en monómeros. Estos poliisocianatos con por ejemplo estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, Biuret, iminooxadiciacindiana y/o oxadiacintriona y/o productos de descomposición que contienen grupos uretano y/o isocianato, los denominados prepolímeros de isocianato, tienen sin embargo la desventaja de que presentan un contenido en NCO mucho menor que los monómeros, de modo que en la reacción para dar poliuretanos tienen que usarse muchos más componentes isocianato. Para el mismo espesor de pieza de moldeo se diluye debido a ello el poliuretano, es decir tienen lugar menos nuevas reacciones de poliuretano que en el caso del uso de monómeros. Puesto que por la reacción de poliuretano se libera calor, que acelera adicionalmente la reacción, los sistemas pobres en monómeros son generalmente mucho más lentos/poco reactivos que los sistemas con un alto porcentaje en monómeros.

45 Para producir poliuretanos alifáticos compactos se usa generalmente 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), que debido a su anillo ciclohexano tiene una cierta rigidez (US-A 4772639). Para utilizar IPDI no como monómero, ha de elegirse usarlo en forma derivatizada como poliisocianato pobre en monómeros con por ejemplo estructuras de uretdiona, isocianurato y/o alofanato y/o como prepolímero de isocianato pobre en monómeros. Sin embargo, se sabe que los poliisocianatos IPDI pobres en monómeros con contenidos en NCO aún relativamente altos, como por ejemplo el trimerizado de IPDI (isocianurato) y el dimerizado de IPDI (uretdiona), están presentes a temperatura ambiente como materia sólida o en forma muy viscosa y estos productos no pueden por tanto procesarse bien sin disolventes. Habitualmente se procesan sistemas PUR compactos en el procedimiento RIM (*reaction injection molding*). Para ello, tanto los componentes de isocianato como los componentes poliols han de presentar en cada caso una viscosidad de como máximo 30.000 mPas medida a 20 °C, para posibilitar un buen mezclado y procesamiento a bajas temperaturas.

55 Si se comparan las diferentes formas de poliisocianatos entre sí, especialmente las estructuras de isocianurato así como de iminooxadiciacindiana u oxadiacintriona y la estructura de uretdiona repercuten, debido a la estructura de anillo adicional, positivamente en la dureza. En contraposición a ello, los poliisocianatos de alofanato y Biuret llevan a poliuretanos de tendencia algo más blanda. El uso de derivados del 1,6-diisocianatohexano lineal (HDI) repercute igualmente de manera negativa en la dureza. Los compuestos de poliisocianato del HDI son, sin embargo, debido a

su estructura química, mucho menos viscosos que los del IPDI.

Por tanto, no sorprende que los poliuretanos duros, compactos, se produzcan generalmente con el uso de una mezcla de isocianurato de IDPI / monómero de IPDI en una proporción en peso de aproximadamente 30:70 (EP-A 0929586 o WO 2007/078725). Sin embargo, en estos sistemas resulta desventajosa en particular la presión de vapor del IPDI monomérico contenido y el esfuerzo derivado de ello de un procesamiento correcto desde el punto de vista de la higiene del trabajo.

Para evitar esta desventaja, el experto en la materia recurriría a los poliisocianatos alifáticos, pobres en monómeros, conocidos. Por los motivos mencionados anteriormente (dependencia de la reactividad, procesabilidad así como dureza alcanzable necesaria) no son adecuados sin embargo ni los poliisocianatos HDI puros ni los poliisocianatos IPDI puros. Combinaciones pobres en monómeros, sin disolventes, de derivados de diisocianatos alifáticos lineales, como por ejemplo HDI, y derivados de diisocianatos cicloalifáticos, como por ejemplo IPDI, se conocen ya para determinadas aplicaciones seleccionadas.

Las mezclas pobres en monómeros de poliisocianatos cicloalifáticos que se solidifican o muy viscosos (> 100.000 mPas / 23 °C) con poliisocianatos alifáticos lineales poco viscosos se conocen por el documento EP-A 0693512. Se usan en combinación con polioles sin disolventes para la producción de revestimientos resistentes a la abrasión, en particular para la impermeabilización de balcones y tejados.

Las mezclas de poliisocianato sin disolventes a partir de poliisocianatos HDI y poliisocianatos a partir de diisocianatos cicloalifáticos también se conocen por el documento EP-A 1484350. Su aplicación es en revestimientos inalterables a la luz de piezas decorativas mediante combinación con poliéster polioles, sin disolventes, especiales con una funcionalidad OH < 3.

También en el documento WO 2010/083958 encuentran aplicación mezclas de poliisocianatos, producidos a partir de HDI y producidos a partir de diisocianatos cicloalifáticos, para la producción de poliuretanos compactos o espumados, inalterables a la luz, en particular para la producción de resinas de colada. En esta solicitud se describen componentes de polioli de bajo peso molecular (< 500 g/mol). Además, el poliisocianato usado presenta una funcionalidad de al menos 2,5. Los poliuretanos obtenidos a partir de estas mezclas no consiguen la misma combinación de dureza y resistencia al desgarro que los poliuretanos de acuerdo con la invención.

El objetivo de la presente invención era, por tanto, poner a disposición poliuretanos compactos / piezas de moldeo de poliuretano compactas, invariables a la luz, con el uso de un componente de isocianato y un componente de polioli, por ejemplo para el campo de aplicación de paneles de instrumentos, revestimientos para puertas, reposabrazos y consolas en la fabricación de coches, que presenten una dureza Shore A de al menos 70, preferentemente de al menos 75, debiendo ascender la viscosidad de los componentes isocianato a como máximo 30.000 mPas (medida a 20 °C), así como un procedimiento para su producción, utilizándose poliisocianatos que pueden procesarse desde el punto de vista de la higiene del trabajo de tal modo que, durante el procesamiento y el endurecimiento, ningún componente volátil llega a la atmósfera ambiental.

Este objetivo ha podido solucionarse proporcionando los poliuretanos o ureas de poliuretano descritos en más detalle a continuación y las piezas de moldeo producidas a partir de los mismos. Piezas de moldeo correspondientes han podido obtenerse, de manera sorprendente, a partir de poliisocianatos alifático pobres en monómeros (< 0,5 % en peso de contenido en monómeros) con una funcionalidad NCO promedio de 2,0 a 3,2 y cadenas cortas y largas reactivas frente a isocianatos.

El objeto de la presente invención son piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, con una dureza Shore A (medida según la norma DIN 53505 a 23 °C) de al menos 70, de manera especialmente preferente con una dureza Shore A (medida según la norma DIN 53505 a 23 °C) de 75 a 85 que pueden obtenerse a partir de

A) compuestos de isocianato orgánicos con al menos dos grupos isocianato unidos alifáticamente,

B) polioles con un peso molecular medio de 1.000 - 15.000 g/mol y una funcionalidad media de 1,8 a 8 (número de grupos OH por molécula), preferentemente de 2 a 6,

C) polioles y/o poliaminas con un peso molecular de 60 - 500 g/mol y una funcionalidad (número de grupos OH y/o NH de los polioles o las poliaminas por molécula) de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4, como agente de extensión de cadena/reticulante,

D) catalizadores,

E) dado el caso, adyuvantes y aditivos adicionales,

caracterizadas porque el componente A) presenta un contenido en diisocianato monomérico de menos del 0,5 % en peso, preferentemente menos del 0,4 % en peso, una viscosidad de como máximo 30.000 mPas (a 20 °C) (medida según la norma DIN EN ISO 3219), preferentemente de como máximo 25.000 mPas (a 20 °C), de manera especialmente preferente de como máximo 20.000 mPas (a 20 °C) y una funcionalidad NCO media de 2,0 a 3,2,

preferentemente de 2,2 a 3,0, de manera muy especialmente preferente de 2,2 a < 2,5.

La invención se basa en la sorprendente observación de que, mediante la combinación de mezclas sin disolventes, conocidas *per se*, de poliisocianatos A) poco viscosos, pobres en monómeros, en particular producidos a partir de diisocianatos alifáticos lineales y diisocianatos cicloalifáticos, con polioles B) y polioles y/o poliaminas C), es posible producir poliuretanos inalterables a la luz con durezas Shore A de al menos 70.

Se prefieren especialmente, además, piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, obtenibles a partir de mezclas del 35 al 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-1) producido a partir de al menos un diisocianato alifático lineal y con un contenido en NCO del 10 al 28 % en peso y del 5 al 65 % en peso de al menos un poliisocianato a-2) producido a partir de al menos un diisocianato cicloalifático y con un contenido en NCO del 10 al 22 % en peso como compuestos de isocianato orgánicos A), presentando en la mezcla de poliisocianatos A) al menos uno de los poliisocianatos a-1) y a-2) una funcionalidad NCO media de $\leq 2,6$, preferentemente $\leq 2,5$, de manera especialmente preferente $\leq 2,4$ y estando presente en una cantidad de al menos un 30 % en peso, con respecto a A).

Como componente de poliisocianato a-1) se utilizan preferentemente poliisocianatos alifáticos, que son derivados pobres en monómeros de diisocianatos alifáticos lineales monoméricos i-1). Diisocianatos i-1) de partida adecuados para estos derivados a-1) son cualquier diisocianato, disponible mediante fosgenación o tras procedimientos sin fosgenos, por ejemplo mediante separación térmica de uretano, en el intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato lineales unidos alifáticamente. Como compuestos i-1) son adecuados, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4 o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano o cualquier mezcla de tales diisocianatos. Los derivados a-1) producidos a partir de los diisocianatos alifáticos monoméricos i-1) se han producido según procedimientos conocidos convencionalmente, presentan concentraciones de diisocianato monomérico i-1) de menos del 0,5 % en peso y contienen por ejemplo estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, Biuret, iminooxadiacindiana, oxadiacintriona y/o carbodiimida, tal como se describen por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en DE-A 1 670 666 y EP-A 0 798 299. Como poliisocianatos a-1) pueden utilizarse también productos de descomposición que contienen grupos uretano y/o dado el caso alofanato así como grupos isocianato, los denominados prepolímeros de isocianato. Los poliisocianatos a-1) presentan preferentemente un contenido en isocianato del 10 al 28 % en peso. Componentes isocianato a-1) preferidos, aunque no exclusivos, son los productos de baja viscosidad a base de HDI con un contenido en monómeros < 0,5 % en peso. De manera especialmente preferente se utilizan los poliisocianatos HDI, que contienen grupos uretdiona, y/o prepolímeros HDI.

Como componente de poliisocianato a-2) se utilizan preferentemente ciclopoliisocianatos alifáticos, que son derivados pobres en monómeros de diisocianatos alifáticos monoméricos i-2). Diisocianatos i-2) de partida adecuados para estos derivados a-2) son cualquier diisocianato, disponible mediante fosgenación o según procedimientos sin fosgenos, por ejemplo mediante separación térmica de uretano, en el intervalo de peso molecular de 166 a 400 con grupos isocianato unidos cicloalifáticamente o con estructuras de isocianatometil-cicloalquilo. Como compuestos i-2) son adecuados, por ejemplo, 1,3 y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3 y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano (H6-XDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12-MDI, dado el caso mezclado con el isómero 2,4'), 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano (IMCI), bis-(isocianatometil)-norbornano (NBDI) o cualquier mezcla de tales diisocianatos. Los derivados a-2) producidos a partir de los diisocianatos alifáticos monoméricos i-2) se han producido según procedimientos convencionales conocidos, presentan concentraciones de diisocianato monomérico i-2) de menos del 0,5 % en peso y contienen por ejemplo estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato y/o carbodiimida. Como poliisocianatos a-2) también pueden utilizarse productos de descomposición que contienen grupos uretano y/o dado el caso grupos alofanato e isocianato, los denominados prepolímeros de isocianato. Los poliisocianatos a-2) presentan preferentemente un contenido en isocianato del 10 al 22 % en peso. Componentes de isocianato a-2) preferidos, aunque no exclusivos, son aquellos a base de IPDI o H12-MDI con un porcentaje en monómeros < 0,5 % en peso. De manera especialmente preferente se utilizan poliisocianatos IPDI, que contienen grupos alofanato y/o isocianurato.

El componente B) presenta una funcionalidad hidroxilo media de 1,8 a 8, preferentemente de 2 a 6 y se compone preferentemente de al menos un polihidroxipoliéter con un peso molecular medio de 1.000 a 15.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 13.000 g/mol y/o al menos un oligocarbonato poliol con un peso molecular medio de 1.000 - 5.000 g/mol.

Polihidroxipoliéteres adecuados son los productos de la alcoxilación, conocidos *per se* en la química de los poliuretanos, de preferentemente moléculas iniciadoras di o trifuncionales o mezclas de tales moléculas iniciadoras. Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano (TMP), glicerina y sorbitol. Los óxidos de alquileo utilizados para la alcoxilación son en particular óxido de propileno (OP) y óxido de etileno (OE), pudiendo llegar a usarse estos óxidos de alquileo en cualquier orden y/o como mezclan. Además, como componente B) también pueden usarse oligocarbonato polioles, preferentemente dioles, alifáticos con un peso molecular medio de 1.000 a 5.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 2.000 g/mol. Oligocarbonato polioles alifáticos adecuados son los productos de la transesterificación, conocidos *per se*, de dialquilocarbonatos monoméricos como, por ejemplo, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, etc. con polioles o mezclas

- de polioles con una funcionalidad $\text{OH} \geq 2,0$ como por ejemplo 1,4-butandiol, 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, 1,12-dodecandiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano y/o mezclas de dichos polioles con lactonas, tal como se describe a modo de ejemplo en los documentos EP-A 1 404 740 y EP-A 1518 879. También pueden utilizarse poliéter carbonato polioles, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante
- 5 transformación catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras H funcionales (véase, por ejemplo EP-A 2046861). Estos poliéter carbonato polioles tienen en general una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 2 a 8, de manera especialmente preferente de 2 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10.000 g/mol y de manera especialmente preferente a de 500 a 6.000 g/mol.
- 10 En cuanto al componente C), se trata preferentemente de agentes de extensión de cadena difuncionales con un peso molecular de 60 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 400 g/mol. Entre los agentes de extensión de cadena preferidos C) se encuentran los alcoholes dihidroxilados, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol o mezclas de tales dioles. Como componente C) o como parte del componente C) son igualmente adecuados dioles que presentan grupos éter con pesos moleculares por debajo de 500 g/mol, preferentemente por
- 15 debajo de 400 g/mol, tal como están disponibles mediante propoxilación y/o etoxilación de moléculas iniciadoras divalentes del tipo ya mencionado anteriormente a modo de ejemplo. Como agentes de extensión de cadena C) son igualmente adecuadas diaminas como, por ejemplo, etilendiamina o preferentemente aquellas con grupos amino con arilalquilo, como por ejemplo 1,3-xililendiamina. Asimismo, son adecuados como componente C) aminoalcoholes como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina o trietanolamina. Además también pueden usarse policarbonato
- 20 dioles, siempre que su peso molecular se sitúe por debajo de 500 g/mol. Puede utilizarse igualmente cualquier mezcla de los agentes de extensión de cadena mencionados a modo de ejemplo. Los agentes de extensión de cadena C) se utilizan preferentemente en cantidades del 2 al 15, preferentemente del 4 al 12 % en peso, con respecto al peso de la suma de los componentes B), C), D) y E).
- Como catalizadores D) pueden usarse los catalizadores conocidos, normales para poliuretano, que se explican por
- 25 ejemplo en los documentos WO 2008/034884 o EP-A 0929586. Entre estos se encuentran tanto sales y quelatos de estaño, cinc, bismuto, hierro, mercurio como compuestos amina terciarios. Preferentemente se usan compuestos organoestánnicos como, por ejemplo, didodecilmercaptopuro de dimetilestaño (IV), bis(2-etilhexiltioglicolato) de dimetilestaño (IV), dimetilenisooctilestermercaptopuro de dimetilestaño (IV), didecilmercaptopuro de dimetilestaño (IV), butenildicarboxilato de dimetilestaño (IV), dilaurato de dimetilestaño (IV) y di-(neo-decilcarboxilato) de dimetilestaño
- 30 (IV). Preferiblemente no deberían utilizarse catalizadores fungitivos.
- Como adyuvantes y aditivos E), que se utilizan dado el caso a la vez, se usan compuestos de tipo conocido *per se*. Se trata de los compuestos habituales y conocidos en la producción de poliuretanos, como por ejemplo estabilizadores, pigmentos, cargas o también agua, que dado el caso se usa a la vez en una cantidad de hasta un
- 35 0,3 % en peso, con respecto al peso del componente B). Preferiblemente, la producción de los PUR se efectúa sin embargo sin agua añadida.
- Por estabilizadores se entienden tanto absorbedores de UV, antioxidantes y neutralizadores de radicales, como estabilizadores de espuma. Los absorbedores de UV pueden ser tanto compuestos inorgánicos como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc o dióxido de cerio, como compuestos orgánicos, tales como 2-hidroxi-benzofenona, 2-(2-hidroxi-fenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-fenil)-1,3,5-triazina, 2-cianacrilato y oxalanilida. Entre los neutralizadores de
- 40 radicales se encuentran, de manera conocida, sistemas HALS (*hindered amine light stabilizer*), como antioxidantes pueden usarse fenoles estéricamente impedidos y/o aminas aromáticas secundarias. Los estabilizadores de espuma consisten generalmente en polietersiloxanos o copolímeros de bloque de polioxilquilenos.
- Por pigmentos y cargas se entienden, por ejemplo, carbonato de calcio, grafito, hollín, dióxido de titanio, óxido de hierro, wollastonita, fibras de vidrio, fibras de carbono y/o también colorantes orgánicos o cargas orgánicas.
- 45 Otros ejemplos de los componentes E) "adyuvantes y aditivos" se explican en "Kunststoffhandbuch 7 – Polyurethanes", Becker/Braun, Carl Hanser Verlag, Múnich / Viena, 1993, 104 y sig.
- Los componentes de partida se utilizan por lo demás en cantidades tales que mantenga un índice de isocianato de 80 a 120, preferentemente de 95 a 105. Por índice de isocianato se entiende el cociente del número de grupos NCO dividido por el número de grupos reactivos a NCO multiplicado por 100.
- 50 Para la producción de los PUR se agrupan en general los componentes B) a E) en un "componente de polioli", que se mezcla entonces con el componente de poliisocianato A) y se hacen reaccionar en formas cerradas. Se hace uso para ello de dispositivos de medición y dosificación convencionales.
- Las piezas de moldeo de acuerdo con la invención se usan, por ejemplo, como revestimientos para volantes o laterales de puerta así como cubiertas para paneles de instrumentos o, en general, como pantallas decorativas en
- 55 interiores de coches. Las piezas de moldeo de acuerdo con la invención son adecuadas como revestimiento para paneles de instrumentos, consolas, revestimientos de puertas o portaobjetos en el sector automovilístico. Otros campos de aplicación pueden ser: envolturas para lunas de coche, envolturas para ventanas, envolturas para módulos solares, envolturas para cantos de mesa, envoltura de soportes metálicos o insertos metálicos para, por

ejemplo, deflectores y cables. Las piezas de moldeo pueden producirse mediante procedimientos RIM o también mediante aplicación directa sobre otros soportes de por ejemplo policarbonato, combinaciones de policarbonato, poliuretanos aromáticos u otros plásticos de moldeo por inyección en el procedimiento *direct skinning*.

5 La temperatura de los componentes de reacción (componente de poliisocianato A) o “componente de polioli” que consiste en los componentes B), C), D) y E)) durante la producción de los poliuretanos se sitúa en general dentro del intervalo de temperatura de 20 a 60 °C. La temperatura de las herramientas de moldeo se sitúa en general a de 20 a 100 °C, preferentemente a de 50 a 90 °C.

10 La cantidad de la mezcla reactiva introducida en el molde formada por los componentes A) a E) se mide de modo que se obtengan como resultado espesores brutos de las piezas de moldeo de 750 a 1.200 kg/m³, preferentemente de 900 a 1.150 kg/m³.

La invención se explicará más detalladamente con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Todos los datos porcentuales (composiciones) se refieren, siempre que no se indique lo contrario, al peso.

15 La determinación de los contenidos en NCO se realizó volumétricamente según la norma DIN EN ISO 11909, indicado en % en peso.

Las funcionalidades NCO se calcularon a partir de una medición GPC (cromatografía de permeación en gel) y el contenido en NCO.

Los números de OH se determinaron volumétricamente conforme a la norma DIN 53240 T.2.

20 Los contenidos en monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 por cromatografía de gases con patrón interno.

25 Las mediciones de viscosidad se produjeron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) según la norma DIN EN ISO 3219 (1994), siempre que no se indique lo contrario. Mediante mediciones a diferentes velocidades de cizalla se garantizó que el comportamiento en fluencia de las mezclas de poliisocianatos descritas correspondía a los líquidos newtonianos ideales. Se prescindió, por consiguiente, de la indicación de la velocidad de cizalla, a diferencia de la norma.

Las durezas Shore se midieron según la norma DIN 53505 a 23 °C con ayuda de una máquina para ensayo de dureza Shore Zwick 3100 (de la empresa Zwick, DE).

El ensayo de tracción se realizó en una Z020 de la empresa Zwick según la norma DIN 53504 / ISO 37.

La resistencia al desgarro se midió igualmente en una Z020 de la empresa Zwick según la norma DIN ISO 34.

30 **Poliisocianatos a-1)**

Poliisocianato A1):

35 Se produjo poliisocianato HDI que contenía grupos isocianurato y uretdiona mediante oligomerización tributilfosfincatalizada de HDI conforme al ejemplo 1a) del documento EP-A 0 377 177 con la modificación de que no se usó a la vez ningún 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol. La reacción se interrumpió con un contenido en NCO de la disolución bruta del 42 % y se eliminó el HDI no reaccionado mediante destilación en capa fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido en NCO:	22,7 %
Funcionalidad NCO:	2,2
HDI monomérico:	0,3 %
Viscosidad (23 °C):	90 mPas

Poliisocianato A2):

40 Se produjo poliisocianato HDI que contenía grupos isocianurato y uretdiona mediante oligomerización tributilfosfincatalizada de HDI según el ejemplo 2) del documento EP-A 0377177. Tras la separación del HDI monomérico sobranante mediante destilación en capa fina se obtuvo un poliisocianato con los siguientes datos característicos:

ES 2 608 336 T3

Contenido en NCO:	22,5 %
Funcionalidad NCO:	2,5
HDI monomérico:	0,3 %
Viscosidad (23 °C):	170 mPas

Poliisocianato A3):

- 5 Se produjo un poliisocianato HDI A3) que presentaba grupos isocianurato según el documento EP-A 0330966, ejemplo 11, utilizando 2-etilhexanol en lugar de 2-etil-1,3-hexandiol como disolvente catalizador. Tras la eliminación del HDI monomérico sobrante por medio de destilación en capa fina se obtuvo un poliisocianato HDI con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	22,9 %
Funcionalidad NCO:	3,1
HDI monomérico:	0,1 %
Viscosidad (23 °C):	1200 mPas

Poliisocianato A4):

- 10 Se hicieron reaccionar 7 moles de 1,6-diisocianatohexano (HDI) y 1 mol de un poli(óxido de propileno) diol con un peso en moles medio de 400 (número de OH = 280) a 80 °C hasta alcanzarse un contenido constante en NCO. A continuación se eliminó el excedente de HDI monomérico mediante destilación en capa fina a una temperatura de 130 °C y una presión de aproximadamente 0,5 mbar.

Contenido en NCO:	12,6 %
Funcionalidad NCO:	2,0
HDI monomérico:	0,2 %
Viscosidad (23 °C):	4250 mPas

15 **Poliisocianatos a-2)**

Poliisocianato A5):

- 20 Se desgasificaron 4000 g de IPDI a 40 °C a vacío y se mezclaron en una atmósfera de N₂ en porciones con 25 g de una solución al 5 % en peso de hidróxido de trimetil-bencilamonio en n-butanol/metanol (9:1) y se hizo reaccionar a 70 °C hasta que se alcanzó un contenido en NCO de un 30 %. La reacción se detuvo mediante adición de 5 g de una solución al 25 % en peso de dibutil éster de ácido fosfórico en IPDI y se prosiguió durante 1 h a 60 °C. El IPDI monomérico se separó a continuación mediante destilación por medio de un evaporador en capa fina a 180 - 190 °C y 0,2 mbar, obteniendo 1600 g de una resina sólida (a temperatura ambiente) con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO:	12,7 %
Funcionalidad NCO:	3,3
IPDI monomérico:	0,35 %
Viscosidad (140 °C):	17000 mPas

25 Poliisocianato A6):

- 30 10 moles (2222 g) de diisocianato de isoforona (IPDI) se hicieron reaccionar con una mezcla de 0,55 moles (40,7 g) de n-butanol y 0,45 moles (39,6 g) de 1-pentanol a 100 °C hasta alcanzar el contenido en NCO calculado de un 34,7 %. Para la trimerización/alofanización subsiguiente se añadió gota a gota a 95 °C una solución al 5% (aprox. 5 g) de hidróxido de trimetil-bencilamonio disuelta en 2-etilhexanol como catalizador, de modo que tras aproximadamente 1,5 h se obtuvo un contenido en NCO de la solución del 28,5-29 %. La reacción se detuvo mediante adición de una solución de dibutilfosfato al 25 % disuelta en IPDI (aprox. 0,6 g). Se prosiguió durante 1 h a

ES 2 608 336 T3

120 °C. A continuación se eliminó el excedente de IPDI monomérico mediante destilación en capa fina a una temperatura de 150 °C y una presión de aproximadamente 0,5 mbar. Se obtuvo una resina sólida (a temperatura ambiente) con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO: 15,0 %
 Funcionalidad NCO: 2,4
 IPDI monomérico: 0,4 %
 Viscosidad (100 °C): 17000 mPas

5 Poliisocianato A7):

Se trimerizó diisocianato de isoforona (IPDI) conforme al ejemplo 2 del documento EP-A0003765 hasta un contenido en NCO de un 31,1 %. Se obtuvo una mezcla de trímero de IPDI / monómero de IPDI con los siguientes datos característicos:

Contenido en NCO: 31,1 %
 Funcionalidad NCO: 2,2
 viscosidad (23 °C): 240 mPas

10 Poliisocianato I (comparación):

Mezcla trímero IPDI / monómero IPDI de baja viscosidad poliisocianato A7). Viscosidad a 20 °C según la norma DIN 53019 aprox. 350 mPas, funcionalidad NCO aprox. 2,2

Poliisocianato II (comparación):

15 Mezcla de 50 partes en peso de poliisocianato A4) y 50 partes en peso de poliisocianato A1). Viscosidad a 20 °C según la norma DIN 53019 aprox. 420 mPas, funcionalidad NCO aprox. 2,1

Poliisocianato III:

Mezcla de 60 partes en peso de poliisocianato A6) y 40 partes en peso de poliisocianato A1). Viscosidad a 20 °C según la norma DIN 53019 aprox. 24.480 mPas, funcionalidad NCO aprox. 2,3

Poliisocianato IV:

20 Mezcla de 15 partes en peso de poliisocianato A5), 35 partes en peso de poliisocianato A3) y 50 partes en peso de poliisocianato A4). Viscosidad a 20 °C según la norma DIN 53019 aprox. 10.200 mPas, contenido en NCO 16,8 %, funcionalidad NCO aprox. 2,7.

Poliisocianato V:

25 Mezcla de 31,5 partes en peso de poliisocianato A5), 33,5 partes en peso de poliisocianato A2) y 35 partes en peso de poliisocianato A3). Viscosidad a 20 °C según la norma DIN 53019 aprox. 11.610 mPas, contenido en NCO 20,8 %, funcionalidad NCO aprox. 2,9.

Poliol:

Poliéter poliol con un número de OH de 28; producido mediante alcoxilación de sorbitol con óxido de propileno/óxido de etileno (OP/OE) en una proporción en peso de 82:18 y principalmente grupos terminales OH primarios.

30 En la siguiente tabla 1 se describen los componentes y sus cantidades utilizadas para la producción del poliuretano.

Tabla 1: Composiciones

Ejemplo	1	2	3*	4*	5*	Componente
Poliol	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	B
Isoforondiamina (agente de extensión de cadena)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	C
Fomrez UL22 (catalizador); de la empresa Momentive Performance Materials	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	D
Fomrez UL28 (catalizador); de la empresa Momentive Performance Materials	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	D
1,4-butandiol	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	C

ES 2 608 336 T3

(continuación)

Ejemplo	1	2	3*	4*	5*	Componente
Dietanolamina	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	C
Etanolamina	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	C
Irganox 1076 (antioxidante)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	E
isocianato I	47,8	-	-	-	-	A
isocianato II	-	82,9	-	-	-	A
isocianato III	-	-	81,5	-	-	A
isocianato IV	-	-	-	90,9	-	A
isocianato V	-	-	-	-	75,4	A
* de acuerdo con la invención						

Tabla 2: Propiedades

Ejemplo	1	2	3*	4*	5*
Espesor de pieza de moldeo [kg/m ³]	1017	1020	990	1120	1120
Tipo	con contenido en monómeros	pobre en monómeros	pobre en monómeros	pobre en monómeros	pobre en monómeros
Tiempo de inicio [s]	20	18	21	16	15
Tiempo de secado [s]	25	20	25	19	17
Shore A	86	61	83	77	79
Resistencia al desgarro [kN/m]	10	-	13	5	4
Resistencia a tracción [N/mm ²]	5,2	-	4,7	8,7	3,4

*de acuerdo con la invención

La temperatura del molde ascendió en los ensayos a 70 °C, el tamaño del molde ascendió a 100 x 100 x 20 mm³.

La temperatura de los componentes utilizados se situó tanto para el isocianato como para la formulación de polioli a 25 °C.

5 La cantidad que se introdujo en el molde se midió de modo que se obtuviera como resultado el espesor bruto indicado.

10 El ensayo 1 es un ensayo de comparación, en el que se utilizaron una gran cantidad de monómero de isocianato y únicamente compuestos IPDI. El poliisocianato I utilizado tenía una viscosidad muy baja, y la pieza de moldeo pudo producirse en el menor tiempo posible con Shore A de 86. Una desventaja considerable consistió no obstante en que, en el ensayo 1, tuvo que trabajarse con grandes cantidades de diisocianatos alifáticos monoméricos de bajo peso molecular, que se consideran sustancias de trabajo tóxicas, sensibilizantes e irritantes y presentan en parte una elevada presión de vapor. El procesamiento de esta mezcla que contiene diisocianatos monoméricos requirió, por motivos de higiene en el trabajo, un gran esfuerzo desde el punto de vista de la seguridad. Asimismo existe el riesgo de que, en particular en caso de usar un excedente de poliisocianato, quede diisocianato monomérico sin reaccionar durante mucho tiempo en el componente y pueda evaporarse del mismo lentamente.

15 A diferencia de ello, al usar los poliisocianatos utilizados según la invención (ejemplos 3, 4 y 5) y en el ensayo de comparación 2, en el que también se utilizaron poliisocianatos pobres en monómeros, el procesamiento se vuelve claramente más sencillo. Los poliisocianatos usados presentan una baja presión de vapor, de modo que el aire del ambiente durante el procesamiento no está cargado con diisocianato monomérico. Del componente acabado apenas puede evaporarse por tanto diisocianato monomérico. En la reactividad, estos sistemas se asemejan al sistema del ejemplo de comparación 1; los sistemas del ensayo de comparación 2 y de los ensayos 4 y 5 son incluso algo más reactivos. Se observa, sin embargo, también, que el sistema en el ensayo de comparación 2, que está construido únicamente a base de HDI, solo tiene una dureza Shore A verdaderamente baja y por tanto es relativamente blando. Por tanto, los poliisocianatos HDI puros parecen ser menos apropiados para componentes de poliuretano compactos, relativamente duros, a base de poliisocianatos alifáticos, pobres en monómeros.

25 Por lo demás se muestra que con el uso del sistema en el ejemplo 3 se consigue asimismo una mejor resistencia al desgarro y con el uso del sistema en el ejemplo 4 una mejor resistencia a tracción que en el sistema en el ejemplo de comparación 1.

REIVINDICACIONES

1. Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, con una dureza Shore A medida según la norma DIN 53505 de al menos 70, obtenibles a partir de
- 5 A) compuestos de isocianato orgánicos con al menos dos grupos isocianato unidos alifáticamente,
 B) polioles con un peso molecular medio de 1.000 - 15.000 g/mol y una funcionalidad media de 1,8 a 8,
 C) polioles y/o poliaminas con un peso molecular de 60 - 500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 8 como agente de extensión de cadena/reticulante,
 D) catalizadores,
 E) dado el caso, adyuvantes y aditivos adicionales,
- 10 **caracterizadas porque** el componente A) presenta un contenido de diisocianato monomérico de menos del 0,5 % en peso, una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 30.000 mPas a 20 °C y una funcionalidad NCO media de 2,2 a < 2,5, y los compuestos de isocianato orgánicos A) son mezclas del 35 al 95 % en peso de al menos un poliisocianato a-1) producido a partir de al menos un diisocianato alifático lineal y con un contenido de NCO del 10 al 28 % en peso y del 5 al 65 % en peso de al menos un poliisocianato a-2) producido a
- 15 partir de al menos un diisocianato cicloalifático y con un contenido de NCO del 10 al 22 % en peso y **porque** en la mezcla de poliisocianatos al menos uno de los poliisocianatos a-1) y a-2) presenta una funcionalidad NCO media de ≤ 2,6 y está presente en una cantidad de al menos un 30 % en peso, con respecto a A).
2. Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los polioles B) presentan una funcionalidad media de 2 a 6.
- 20 3. Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los polioles y/o las poliaminas C) presentan, como agente de extensión de cadena/reticulante, una funcionalidad de 2 a 4.
4. Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, según la reivindicación 1 con una dureza Shore A medida según la norma DIN 53505 de 75 a 85.
- 25 5. Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** en la mezcla de poliisocianatos A) al menos uno de los poliisocianatos a-1) y a-2) presenta una funcionalidad media de ≤ 2,5.
6. Piezas de moldeo de poliuretano compactas, inalterables a la luz, según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** en la mezcla de poliisocianatos A) al menos uno de los poliisocianatos a-1) y a-2) presenta una
- 30 funcionalidad media de ≤ 2,4.
7. Uso de las piezas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 6 como revestimiento para paneles de instrumentos y consolas, como revestimiento de puertas y portaobjetos en el sector automovilístico, como envolturas para lunas de coche, envolturas para ventanas, envolturas para módulos solares, envolturas para cantos de mesa y envolturas de soportes metálicos o insertos metálicos.
- 35 8. Procedimiento para la fabricación de las piezas de moldeo según las reivindicaciones 1 a 6 mediante procedimientos RIM (*reaction injection molding*) o mediante aplicación directa de la mezcla de los componentes A) a E) sobre soportes de policarbonato, combinaciones de policarbonato, poliuretanos aromáticos o plásticos de moldeo por inyección en el procedimiento *direct skinning*.