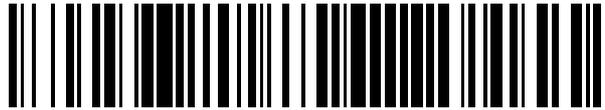


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 477**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2014 PCT/EP2014/065529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15011053**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2014 E 14739851 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 3024868**

54 Título: **La invención se refiere a piezas moldeadas, espumadas, hechas de elastómero de poliuretano-urea y equipadas con materiales de refuerzo, así como al uso de las mismas**

30 Prioridad:
23.07.2013 EP 13177522

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2017

73 Titular/es:
**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:
**HUPKA, FLORIAN;
BÄCKER, MICHAEL y
MEYER ZU BERSTENHORST, BIRGIT**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 633 477 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

La invención se refiere a piezas moldeadas, espumadas, hechas de elastómero de poliuretano-urea y equipadas con materiales de refuerzo, así como al uso de las mismas

5 La preparación de elastómeros de poliuretano (PUR) urea mediante reacción de semiprepolímeros de NCO con mezclas de diaminas aromáticas, así como compuestos de alto peso molecular que contienen grupos hidroxilo o amino, se conoce y se describe a manera de ejemplo en la publicación EP-B 225 640. Con el fin de lograr propiedades mecánicas determinadas en los cuerpos moldeados preparados a partir de los mismos, a los componentes de reacción tienen que adicionarse materiales de refuerzo por lo cual se mejoran principalmente las propiedades termomecánicas y se incrementa considerablemente el módulo de flexión-elasticidad. Mediante el empleo de estos materiales de refuerzo se incrementa ostensiblemente la viscosidad de al menos un componente de reacción (por lo regular del componente polioliol), lo cual conduce con frecuencia a problemas de mezcla y, por lo tanto, de tratamiento, que en últimas tienen efectos sobre el elemento constructivo.

10 Son deseables elastómeros reforzados de poliuretano-urea que durante la fabricación de cuerpos moldeados planos tales como guardabarros, puertas o puertas de maleteros de los automóviles puedan separarse de manera fácil de los moldes con una adición mínima de auxiliares de separación, con el fin de garantizar tiempos máximos de ciclo mediante un sistema que proporciona una separación fácil.

15 En la publicación EP-A 1004 606 se obtienen buenas propiedades de separación de los elastómeros reforzados de PUR urea incrementando la funcionalidad del componente de reacción polioliol a 4 hasta 8 y la funcionalidad del componente polioliol que se emplea en la preparación del componente prepolímero de isocianato a 3 hasta 8.

20 Un factor que se vuelve cada vez más importante especialmente en la industria de automóviles es el ahorro de peso. La densidad y, por lo tanto, el peso de una pieza moldeada puede controlarse en un intervalo determinado en los elastómeros de poliuretano-urea gracias a la cantidad de la mezcla de reacción introducida en el molde. Sin embargo, en términos generales, los cuerpos moldeados son elastómeros microcelulares, es decir no son espumas genuinas con una estructura de espuma visible a simple vista. Esto significa que los propelentes orgánicos usados dado el caso conjuntamente ejercen menos la función de un propelente genuino que más bien la función de un agente de flujo tal como se describe, por ejemplo, en la publicación WO 2012/126934 A1. Además, en la publicación WO 2012/126934 A1 se dice que una reducción notable de la densidad gracias a un contenido elevado de propelentes y una cantidad más baja de carga al molde es posible en teoría. Sin embargo, en la práctica esto no representa una posibilidad practicable para una reducción de peso significativa puesto que ya en el caso de un pequeño incremento del espumado de los elastómeros microcelulares especialmente el módulo de flexión-elasticidad cae a un nivel que ya no es aceptable.

25 La densidad de los cuerpos moldeados resultantes depende obviamente en gran medida del tipo y de la fracción en peso de los materiales de carga usados conjuntamente. En la publicación EP-A 639614 se describe como empleando microesferas huecas hechas de vidrio o de cerámica puede lograrse una reducción de la densidad. En tal caso, surte efecto tanto la densidad comparativamente baja de las microesferas huecas per se, sino también la propiedad de las microesferas de permitir una carga de gas superior de la formulación de polioliol (componente A), de lo cual resulta un incremento en el espumado. Aunque adicionalmente a las microesferas huecas también se emplean fibras minerales como materiales de refuerzo, la desventaja de este procedimiento se muestra en que sólo pueden fabricarse piezas moldeadas que presenten módulos relativamente bajos de flexión-elasticidad. Se citan numerosos ejemplos en los que el módulo de flexión-elasticidad logrado más alto es de 486 MPa. Sin embargo, para elementos constructivos de carrocería en la industria de automóviles por lo regular se requieren obligatoriamente valores de al menos 600 MPa; en determinadas aplicaciones incluso de al menos 1000 MPa.

35 En la publicación EP-B 0267603 se describe cómo empleando cantidades relativamente pequeñas de fibras de carbono como material de refuerzo pueden obtenerse elastómeros de poliuretano-urea que respecto de sus propiedades son comparables con elastómeros que han sido reforzados con cantidades ostensiblemente superiores de fibras de vidrio. La longitud promedio de las fibras de las fibras de carbón empleadas en este caso es de 0,3 a 0,4 mm. Sin embargo, en la práctica se ha mostrado que los materiales de carga con forma de fibra, que tienen longitudes de fibra de más de 0,2 mm son extremadamente difíciles de tratar. Especialmente las boquillas empleadas en procedimientos RIM (reaction injection molding) tienden en este caso a taponarse, o cual tiene como consecuencia oscilaciones extremas de presión en los cabezales de mezcla de alta presión y por lo tanto una calidad de mezcla variable del componente A (componente de polioliol) y del componente B (componente de isocianato). Por esta razón, en el caso de la producción continua no hay una seguridad suficiente de procedimiento lo cual es indispensable precisamente en la producción en la cadena de fabricación en la industria automotriz.

40 En la publicación WO 2012/126934 A1 se describe cómo pueden suministrarse piezas moldeadas que presentan tanto buenas propiedades termodinámicas, como también una densidad significativamente más baja en comparación con los elastómeros corrientes de poliuretano-urea y además posee un módulo de flexión-elasticidad de al menos 600 MPa, buenas propiedades de separación y presentan cortos tiempos de residencia. Esto se logra empleando una combinación de microesferas huecas especiales y fibras de carbono con una longitud de fibra promedio máxima

de 0,2 mm, con el fin de caracterizar la seguridad del procedimiento. La desventaja de este procedimiento es que tanto las fibras de carbono como también las microesferas huecas se incorporan preferiblemente en el componente A y con esto se incrementa ostensiblemente la viscosidad de este componente A. Debido a esto tienen que lograrse temperaturas elevadas del componente A lo cual no es económico. Además, fracciones elevadas de sólidos en los dos componentes A y B contribuyen a un determinado grado de inseguridad en el procedimiento puesto que al tratar los sólidos pueden taponarse las boquillas de la planta de RIM, lo cual a su vez va asociado con oscilaciones de presión en los cabezales de mezcla alta presión y a distribuciones diferentes de las microesferas huecas y de las fibras de carbono en la pieza moldeada. Además, las microesferas huecas usadas son muy caras y fungen en la pieza moldeada como un tipo de punto de rotura, lo cual se refleja en los malos valores de resistencia al impacto.

Por lo tanto, era objeto de la presente invención proporcionar elastómeros de poliuretano-urea y piezas moldeadas fabricadas con estos, los cuales presentan buenas propiedades termomecánicas, una densidad activamente más baja en comparación con los elastómeros corrientes de poliuretano-urea, poseen un módulo de flexión-elasticidad de al menos 600 MPa, buenas propiedades de separación y tiempos cortos de residencia. Con el fin de garantizar la seguridad del procedimiento no deben emplearse materiales de refuerzo en forma de fibra con una longitud media superior a 0,2 mm.

Este objetivo pudo lograrse de manera sorprendente equipando un elastómero de poliuretano-urea de una composición determinada con fibra de carbono de una longitud determinada, usando determinados carbamatos de amonio en calidad de propelente.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención piezas moldeadas, espumadas, equipadas con materiales de refuerzo, hechas de elastómeros de poliuretano-urea que tienen una fracción de urea de 70 a 95 % molar y una fracción de uretano de 5 a 30 % molar, cada caso respecto del porcentaje molar de un equivalente de NCO, que pueden obtenerse mediante conversión de una mezcla de reacción que se compone de un componente A compuesto por

A1) diaminas aromáticas que tienen al menos un sustituyente alquilo respectivamente al menos en una posición orto en relación con los grupos amino,

A2) al menos un componente alifático compuesto por al menos un poliéter- y/o poliéster-poliol que presenta grupos hidroxilo y/o amino primarios, con un peso molecular numérico medio de 500 a 18 000 y una funcionalidad de 3 a 8 y

A3) dado el caso catalizadores y/o dado el caso aditivos,

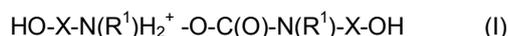
así como un prepolímero que contiene grupos isocianato en calidad de componente B, que puede obtenerse mediante conversión de una mezcla de reacción que se compone de

B1) un componente de poliisocianato del grupo compuesto por poliisocianatos y mezclas de poliisocianatos de la serie de difenilmetano y poliisocianatos licuados de la serie de difenilmetano, y

B2) al menos un componente poliol con un peso molecular numérico medio de 500 a 18 000 y una funcionalidad de 2,7 a 8 del grupo compuesto por poliéter-poliol que contienen, dado el caso, materiales orgánicos de carga, y poliéster-poliol que contienen, dado el caso, materiales orgánicos de carga

caracterizados porque el componente A contiene sales de carbamato de amonio (A4) y porque el componente A o el componente B o ambos componentes contienen fibras de carbono (C) con una longitud de fibra media de 60 a 200 μm .

Las sales de carbamato de amonio empleadas como propelente, que contienen al menos 2 grupos OH corresponden a la fórmula I):



$\text{R}^1 = \text{H}$, residuo de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_5$ o -X-OH

$\text{X} = [\text{CR}^2\text{R}^3]_n$ $n=2\text{-}6$

$= (\text{CR}^2\text{R}^3)_p\text{-O-(-CR}^2\text{R}^3\text{-)}_q$ $p = 2\text{-}4$ $q = 1\text{-}10$

$= (\text{CR}^2\text{R}^3)\text{-[N(R}^4\text{)-(-CR}^2\text{R}^3\text{-)}_r\text{]}_s$ $r = 2\text{-}4$ $s = 1\text{-}10$

$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, residuo de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_5$

$\text{R}^4 = \text{H}$, residuo de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_5$ o -X-OH

La preparación de sales de carbamato de amonio se describe en la publicación EP 0652250 B1.

Usando las sales de carbamato de amonio (A4) como propelente, se reduce la densidad de los elastómeros de poliuretano-urea sin un espumado demasiado fuerte. Gracias a las fibras de carbono (C) se logran las propiedades

5 termo mecánicas requeridas y principalmente el módulo de flexión-elasticidad necesario. Si en lugar de las fibras de carbono se usará fibras de vidrio o fibras de mineral a base de silicato, tal como en la publicación EP 639614 A1, esto tendría como consecuencia una densidad significativamente más alta de la pieza moldeada debido a la masa necesitada ostensiblemente más alta de fibras. El uso de microesferas huecas, tal como se describe en la publicación WO 2012/126934, tiene como consecuencia que tanto la resistencia al impacto de la pieza moldeada es mala, principalmente a temperaturas bajas, como también la elongación de rotura y se dificulta el tratamiento debido al alto contenido de material de carga (fibras de carbono y microesferas huecas) y tendría que pagar se un precio ostensiblemente más alto debido a las microesferas huecas. La reducción de precio debido a la reducción de la masa de la matriz de poliuretano se anula entonces por el alto precio de las esferas huecas de vidrio o incluso incrementa el precio de la pieza moldeada.

10 El componente A y el componente B se hacen reaccionar en una proporción de cantidad tal que se de isocianato del elastómero obtenido se encuentra preferiblemente en el intervalo de 80 a 120 y el componente polioliol B2) incorporado al componente B generan preferiblemente de 10 a 90 % molar de la fracción de uretano en el elastómero.

15 Se emplean preferiblemente elastómeros de poliuretano reforzados que tienen una fracción de urea de 75 a 90 % molar y una fracción de uretano de 10 a 25 % molar respecto del % molar de un equivalente de NCO.

20 Particularmente se prefiere que el componente A y el componente B reaccionen en una proporción de cantidades tal que el índice de isocianato del elastómero obtenido se encuentre preferiblemente en el intervalo de 90 a 115 y el componente polioliol D2) incorporado al componente B genere preferiblemente 30 a 85 % molar de la fracción de uretano en el elastómero.

25 Como fibras de carbono (C) (fibras-C, fibras de carbón) pueden emplearse, a manera de ejemplo, los tipos molidos de fibra de carbono Sigrafil® C10 M250 UNS y Sigrafil® C30 M150 UNS de la compañía SGL Carbon o Tenax®-A HT M100 100mu y Tenax®-A HT M100 60mu de la compañía Toho Tenax Europe GmbH o CFMP-150 90 µm de la compañía NIPPON POLYMER SANGYO CO., LTD., que pueden obtenerse en la compañía Dreychem. Se prefieren fibras de carbono con una longitud promedio de las fibras de 60 a 200 µm, de modo particularmente preferido 90 a 200 µm, de modo principalmente preferido de 90 a 170 µm.

30 Las fibras de carbono habitualmente se adicionan en cantidades de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido de 1 a 10 % en peso y de modo principalmente preferido de 3 a 7 % en peso, respecto de la cantidad total de los componentes A, B, C y D, durante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Tal como ya se ha descrito antes, se hace reaccionar un componente llamado A con un componente llamado B, en cuyo caso el componente A contiene preferiblemente las sales de carbamato de amonio (A4) y las fibras de carbono (C).

35 Como componente (A4) se usan de acuerdo con la invención sales de carbamato de amonio las cuales provocan el propio efecto propelente y favorecen un buen tratamiento de los dos componentes A) y B) mediante una capacidad de flujo mejorada del componente líquido A).

40 Las sales de carbamato de amonio empleadas de acuerdo con la invención son compuestos de las fórmulas generales ya mencionadas antes. La preparación de las sales de carbamato de amonio se efectúa mediante saturación sencilla de las alcanolaminas fundamentales con dióxido de carbono gaseoso sólido, a temperaturas entre 40 y 130 °C. Alcanolaminas particularmente preferidas para la preparación de carbamato de amonio son etanolamina, isopropanolamina, 3-amino-1-propanol, N-metiletanolamina, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, N-(2-aminoetil)-etanolamina o mezclas de alcanolaminas de este tipo.

45 La adición de los carbamato de amonio se efectúa exclusivamente por el lado del componente A. La cantidad en que se adicionan los carbamatos de amonio y la cantidad de la mezcla de reacción introducida al molde son tales que los cuerpos moldeados tienen una densidad de 0,7 a 1,1 g/cm³, preferiblemente de 0,8 a 1,1 g/cm³, de modo particularmente preferido de 0,9 a 1,1 g/cm³ y de modo principalmente preferido de 0,9 a 1,0 g/cm³.

50 Como componente A1) se consideran diaminas aromáticas que tienen al menos respectivamente en una posición orto en relación con los grupos amino un sustituyente alquilo y poseen un peso molecular de 122 a 400. Particularmente se prefieren aquellas diaminas aromáticas que tienen en posición orto en relación con el primer grupo amino al menos un sustituyente alquilo y en posición orto en relación con el segundo grupo amino dos sustituyentes alquilo respectivamente con 1 a 4, de preferencia 1 a 3 átomos de carbono. Muy particularmente se prefieren aquellos que tienen respectivamente en al menos una posición orto en relación con los grupos amino sustituyentes etilo, n-propilo y/o iso-propilo y, dado el caso, en otras posiciones orto en relación con los grupos amino sustituyentes metilo. Ejemplos de diaminas de este tipo son 2,4-diaminomesitileno, 1,3,5-trietil-2,4-diaminobenceno así como sus mezclas industriales con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno o 3,5,3',5'-tetrakispropil-4,4'-diaminodifenilmetano. Obviamente también pueden emplearse las mezclas de unos con otros. De modo particularmente preferido el componente A1) es 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno o sus mezclas industriales con 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno (DETD).

- El componente A2) se compone de al menos un poliéter- y/o poliéster-poliol alifático que tiene al menos grupos hidroxilo y/o grupos primarios de amino, con una masa molar de 500 a 18 000, preferiblemente de 1000 a 16000, de preferencia de 1500 a 15 000. El componente A2) posee las funcionalidades mencionadas previamente. Los poliéter-poliolios pueden prepararse de manera conocida per se mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras o sus mezclas de funcionalidad correspondiente, en cuyo caso para la alcoxilación se usan principalmente óxido de propileno y óxido de etileno. Iniciadores adecuados o mezclas de iniciadores adecuadas son sacarosa, sorbitol, pentaeritritol, glicerina, trimetilolpropano, propilenglicol y agua. Se prefieren aquellos poliéter-poliolios cuyos grupos hidroxilo se componen al menos en 50 %, de preferencia al menos en 70 %, principalmente de manera exclusiva de grupos primarios hidroxilo.
- 5
- 10 Como poliéster-poliolios se toman en consideración principalmente aquellos que se componen de los ácidos dicarboxílicos conocidos para esto tales como ácido adípico, ácido ftálico así como los alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, 1,4-butandiol y dado el caso proporcionalmente glicerina y trimetilolpropano.
- Tales poliéter- y poliéster-poliolios se describen a manera de ejemplo en el *Kunststoffhandbuch* [Manual de plásticos] 7, Becker/Braun, editorial Carl Hanser Verlag, 3ª edición, 1993.
- 15 Además, como componente a2) pueden emplearse poliéter- y/o poliéster-poliolios que tienen grupos amino primarios tales como se describen a manera de ejemplo en la publicación EP 219035 A2 y se conocen como ATPE (Amino-terminierte Polyether o poliéteres terminados con amino).
- Principalmente son adecuados como poliéter- y/o poliéster-poliolios que tienen grupos amino las llamadas Jeffamine® de la compañía Huntsman, que se componen de α,ω -diaminopolipropilenglicoles.
- 20 Como componente A3) pueden emplearse los catalizadores conocidos para la reacción de uretano y de urea tales como, por ejemplo, aminas terciarias o sales de estaño (II) o de estaño (IV) de ácidos carboxílicos superiores. Como otros aditivos pueden emplearse estabilizantes tales como los poliéter-siloxanos conocidos, o agentes de separación tales como estearato de zinc. Los catalizadores o aditivos conocidos se describen, por ejemplo, en el capítulo 3.4 del *Kunststoffhandbuch* J. Polyurethane [Manual de plásticos, Poliuretanos], editorial Carl Hanser Verlag (1993), páginas 95 a 119 y pueden emplearse en las cantidades habituales.
- 25 El componente llamado B representa un prepolímero de NCO a base del componente poliisocianato B1) y del componente polioliol B2) y tiene preferiblemente un contenido de NCO de 8 a 32 % en peso, de preferencia de 12 a 26 % en peso, de modo particularmente preferido de 12 a 25 % en peso, de modo particularmente preferible de 14 a 25 % en peso, de modo principalmente preferido de 14 a 20 % en peso.
- 30 Los poliisocianatos B1) son, dado el caso, poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos, de la serie de difenilmetano, licuados mediante modificación química. El término "poliisocianato de la serie difenilmetano" representa el término genérico que cubre todos los poliisocianatos tal como se forman durante la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído se presentan en los productos de fosgenación como componentes individuales. El término "mezcla de poliisocianatos de la serie de difenilmetano" representa mezclas cualesquiera de poliisocianatos de la serie de difenilmetano, es decir por ejemplo los productos de fosgenación mencionados los cuales se obtienen durante la separación por destilación de tales mezclas en forma de destilado o de residuo de destilación y mezclas cualesquiera de poliisocianatos de la serie de difenilmetano.
- 35 Ejemplos típicos de poliisocianatos B1) adecuados son 4,4'-Diisocianatodifenilmetano, sus mezclas con 2,2' - y principalmente 2,4'-diisocianatodifenilmetano, mezclas de estos isómeros de diisocianatodifenilmetano con sus homólogos superiores, tal como se obtienen durante la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, mediante carbodiimidización parcial de los grupos isocianato de los di- y/o poliisocianatos mencionados, di- y/o poliisocianatos modificados o mezclas cualesquiera de poliisocianatos de este tipo.
- 40 Como componente B2) son adecuados principalmente los poliéter-o poliéster polioliolios correspondientes a esta definición, o mezclas de compuestos de polihidroxilo de este tipo. Se toman en consideración, por ejemplo, poliéter-polioliolios correspondientes que contienen, dado el caso, materiales de carga orgánicos en forma dispersada. Estos materiales de carga dispersados son, por ejemplo, polímeros de vinilo tal como se generan a manera de ejemplo mediante polimerización de acrilonitrilo y estireno en los poliéter-polioliolios como medio de reacción (publicaciones US-A 33 83 351, 33 04 273, 35 23 093, 31 10 695, DE-B 11 52 536) o son poliureas o polihidrazidas tal como se generan mediante una reacción de poliadición en los poliéter-polioliolios como medio de reacción a partir de diaminas o diisocianatos orgánicos o hidrazina (publicaciones DE-B 12 60 142, DE-A 2423 984, 25 19 004, 25 13 815, 25 50 833, 25 50 862, 26 33 293 o 25 50 796). Básicamente, como componente B2) son adecuados poliéter-polioliolios o poliéster-polioliolios del tipo mencionado antes bajo A2), siempre que tengan las propiedades mencionadas de último.
- 50 El componente polioliol B2) tiene una masa molecular media preferiblemente de 1000 a 16 000, principalmente 2000 a 16 000, y una funcionalidad media de hidroxilo de 2,7 a 8, preferiblemente de 2,7 a 7.
- 55 Para la preparación de los semi-prepolímeros de NCO B) preferiblemente se hacen reaccionar los componentes B1) y B2) en tales proporciones de cantidades (exceso de NCO), que los semiprepolímeros de NCO resultan con el

contenido de NCO antes mencionado. La reacción correspondiente se efectúa en términos generales dentro del intervalo de temperaturas de 25 a 100 °C.

5 La preparación de las piezas moldeadas de acuerdo con la invención, hechas de elastómeros de poliuretano-urea, se efectúa de acuerdo con la técnica conocida de moldeo por inyección de reacción ("procedimiento RIM"), tal como se describe a manera de ejemplo en las publicaciones DE-A 2 622 951 (US-A 4 218 543) o DE-A 39 14 718. Las proporciones de cantidad de los componentes A y B corresponden en este caso a las proporciones estequiométricas con un índice de NCO de 80 a 120. En términos generales, cuerpos moldeados de la invención son elastómeros micro celulares, es decir no son espumas genuinas con una estructura de espuma visible a simple vista.

10 La cantidad de la mezcla de reacción introducida al molde es tal que los cuerpos moldeados tienen una densidad de 0,7 a 1,1 g/cm³, preferiblemente de 0,8 a 1,1 g/cm³, de modo particularmente preferido de 0,9 a 1,1 g/cm³ y de modo principalmente preferido de 0,9 a 1,0 g/cm³.

15 La composición del elastómero de poliuretano-urea (componentes A y B) y los contenidos de sales de carbamato de amonio A4 se seleccionan de tal manera que el elastómero reforzado tiene un módulo de flexión, elasticidad longitudinalmente en la dirección de la fibra de al menos 600 MPa, preferiblemente de al menos 700 MPa, de modo particularmente preferido de al menos 800 MPa.

20 La temperatura de partida de la mezcla de reacción, introducida al molde, de los componentes A) y B) se encuentra en términos generales en 20 °C a 80 °C, de preferencia en 30 °C a 60 °C. La temperatura del molde se encuentra en términos generales en 30 °C a 130 °C, preferiblemente en 50 °C a 70 °C. Las herramientas de molde cargadas para el empleo son aquellas de tipo conocido per se, preferiblemente de aluminio o de acero o una herramienta de molde de epóxido de metal inyectado. Para mejorar las sociedades de desmoldeo, las paredes internas del molde usado pueden recubrirse, dado el caso, con productos desmoldantes externos conocidos.

Los cuerpos moldeados resultantes en el molde pueden desmoldarse en general después de un tiempo de residencia de molde de 5 a 180 segundos. Después del desmoldeo sigue un ajuste térmico a una temperatura aproximada de 60 °C a 180 °C durante un lapso de 30 a 120 minutos.

25 Los cuerpos moldeados, preferentemente planos, de PU son adecuados principalmente para la fabricación de parachoques flexibles de automóviles y elementos flexibles de carrocería, tales como puertas y puertas de maleteros, guardabarros, faldones traseros y frontales de automóviles.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

30 Materiales de partida:

Semiprepolímero 1 :

52,8 Partes en peso de una mezcla de 80 % en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 10 % en peso de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 10 % en peso de MDI de 3 anillos se hicieron reaccionar a 90 °C con 47,2 partes en peso del poliéter-poliol 1.

35 Contenido de NCO después de 2 horas: 15,4 % en peso

Poliéter-poliol 1:

Poliéter-poliol con un índice OH de 48 y una funcionalidad de 2,8, preparado mediante conversión de una mezcla de glicerina como iniciador trifuncional y 1,2-propilenglicol como iniciador difuncional con óxido de propileno/óxido de etileno en proporción de peso de 90:10.

40 Poliéter-poliol2:

Poliéter-poliol con un índice OH de 28, preparado mediante propoxilación de sorbitol como iniciador hexafuncional y etoxilación subsiguiente en proporción de peso de 83: 17 con grupos OH predominantemente primarios.

Sal de carbamato de amonio (propelente):

45 Aditivo VP.PU 19IF00 A de la compañía Bayer MaterialScience AG (producto de reacción de isopropilamina y dióxido de carbono) con un índice OH de 1483.

DETD:

Mezcla de 80 % en peso de 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno y 20 % en peso de 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno.

Jeffamin D 400:

Diamina alifática de la compañía Huntsman

DABCO 33 LV:

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano (33 % en peso en dipropilenglicol) de la compañía Air Products

Tegostab B 8936:

5 Polisiloxano modificado con poliéter de la compañía Evonik Industries

PRS-H:

Poliéster-poliol trifuncional, producto de condensación de ácido poliricinoleico y 1,6-hexandiol con un peso molecular de 4800 g/mol

Fibras de carbono:

10 Sigrafil® C30 M150 UNS de la compañía SGL Carbon (longitud de corte 150 µm)

Microesferas huecas de vidrio:

3M™ Glass Bubbles™ iM30K de la compañía Minnesota Mining Manufacturing (3M)

15 El tratamiento de las formulaciones descritas a continuación se efectuó mediante la técnica de moldeo por inyección. Se usó equipo de dosificación de alta presión después de mezclar intensamente en un cabezal de mezcla controlado de modo positivo para forzar los componentes A y D a un molde de lámina calentado con temperatura de molde de 60 °C y con dimensiones de 300 x 200 x 3 mm por medio de puertos de inyección de viga de retención.

La temperatura del componente A fue de 45 °C, y la temperatura del componente B fue de 45 °C.

20 Los valores mecánicos se midieron antes del acondicionamiento térmico y después de 30 minutos de acondicionar térmicamente a 120 °C en una estufa de secado por recirculación de aire y almacenamiento subsiguiente de 24 horas.

La herramienta de molde fue tratada con el producto para desmoldar EWOMoid 5408 de la compañía KVS Eckert & Woelk GmbH.

Formulación de polioliol 1:

46,7 % en peso de poliéter-polioliol2

25 41,7 % en peso de DETDA

5,5 % en peso de estearato de Zn

20 0,7 % en peso de Jeffamin D 400

4,2 % en peso de PRS-H

0,9 % en peso de Tegostab B 8936

30 0,2 % en peso de DABCO 33 LV

0,1 % en peso de dimetilestano-bis-2,2-dimetiloctanoato

Índice de OH de la formulación de polioliol 1: 292

Ejemplo 1:

35 Se removieron 2,9 partes en peso VP.PU 19IFOO A y 14,6 partes en peso de Sigrafil® C30 M150 UNS 150 µm con 97,1 partes en peso de la formulación de polioliol 1 y esta mezcla fue inyectada con 144,5 partes en peso del prepolímero 1 en condiciones habituales de tratamiento para la técnica de RIM en un molde calentado a 60 °C de las dimensiones 300 x 200 x 3 mm (Index 105). La pieza moldeada fue desmoldada después de 30 segundos.

Ejemplo comparativo 2:

40 Se removieron 28,8 partes en peso de 3MTM Glass Bubbles™ iM30K y a continuación 11,5 partes en peso de Sigrafil® C30 M150 UNS 150 µm con 100 partes en peso de la formulación de polioliol 1 y esta mezcla fue inyectada con 105 partes en peso del prepolímero 1 en condiciones de tratamiento habituales para la técnica de en un molde calentado 60 °C con las dimensiones 300 x 200 x 3 mm (Index 105). La pieza moldeada fue desmoldada después de 30 segundos.

Las propiedades mecánicas fueron determinadas tal como sigue:

Densidad aparente de acuerdo con DIN 53420

Módulo de flexión-elasticidad (módulo de flexión-E) de acuerdo con ASTM 790

Dynstat a -25 °C de acuerdo con DIN 53 435-DS (tenacidad a baja temperatura)

5 Resistencia a la tracción de acuerdo con DIN 53 504

Elongación de rotura de acuerdo con DIN EN ISO 1798

Temperatura de deflexión térmica (HDT por Heat Deflection Temperature) de acuerdo con DIN EN ISO 75

Viscosidad de acuerdo con DIN EN ISO 53019 (d/dt = 60 l/s): d/dt = velocidad de corte (viscosímetro: MCR 501 de la compañía Anton Paar)

10 El módulo de flexión-E fue determinado respectivamente longitudinalmente y transversalmente a la dirección de flujo/dirección de la fibra.

Tabla 1: Propiedades mecánicas antes pues de acondicionamiento térmico

	Ejemplo 1 (no acondicionado térmicamente)	Ejemplo comparativo 2 (no acondicionado térmicamente)	Ejemplo 1 (acondicionado o térmicamente)	Ejemplo comparativo 2 (acondicionado térmicamente)
Material de carga [% en peso]	5,2 % en peso de fibras de C	10 % en peso de esferas huecas de vidrio y 4 % en peso de fibras de C	5,2 % en peso de fibras de C	10 % en peso de esferas huecas de vidrio y 4 % en peso de fibras de C
Propelente	Sal de carbamato de amonio	---	Sal de carbamato de amonio	---
Densidad aparente [kg/m ³]	950	990	950	990
Módulo de flexión-E longitudinalmente/ transversalmente [MPa]	850/620	880/690	850/615	870/660
Dynstat -25 °C [kJ/m ²]	15,4	9	19,2	13
Resistencia a la tracción [MPa]	23,4	10	23,3	10
Elongación de rotura [%]	128	90	120	70
HDT °C	109	96	147	135
Viscosidad Iso/poliol [mPas]	230 (a 45 °C)/ 390 (a 45 °C)	380 (a 50 °C)/ 780 (a 60 °C)	230 (a 45 °C)/ 390 (a 45 °C)	380 (a 50 °C)/ 780 (a 60 °C)
Temperatura de productos de partida Iso/poliol [°C]	45/45	50/60	45/45	50/60

El ejemplo 1 de acuerdo con la invención muestra que usando la sal de carbamato de amonio VP.PU 19IF00 A como propelente en combinación con 5,2 % en peso de fibras de carbono, respecto del elastómero, fue logrado un módulo de flexión-E de 850 MPa longitudinalmente a la dirección de la fibra y 620 MPa transversalmente a la dirección de la fibra a una densidad aparente de la pieza moldeada de 950 kg/m³. Para reducir la densidad tal como en el ejemplo comparativo 2 se emplearon esferas huecas de vidrio en unión con 4 % en peso de fibras de carbono; se lograron solamente módulos de flexión-E ligeramente superiores, aunque asociados con una densidad más alta en aproximadamente 10 % (990 kg/m³) de las piezas moldeadas. Los valores mecánicos de las muestras no acondicionadas térmicamente en el ejemplo 1 de la invención se encontraron siempre ostensiblemente por encima de aquellas del ejemplo comparativo 2. La resistencia al impacto a -25 °C (Dynstat) en el ejemplo 1 de la invención fue casi el doble de alto que en el ejemplo comparativo 2. La resistencia a la tracción de 23,4 MPa también fue ostensiblemente superior a la del ejemplo comparativo 2 (10 MPa). Una ventaja muy clara ofreció el ejemplo 1 de la invención frente al ejemplo comparativo 2 en la elongación de rotura, un parámetro mecánico muy importante en los elastómeros de poliuretano-urea. La elongación de rotura de 128 % fue superior en aproximadamente 30 % a la del ejemplo comparativo 2. También la resistencia dimensional térmica de la pieza moldeada no acondicionada térmicamente de 109 °C fue ostensiblemente superior al valor de HDT del ejemplo comparativo 2 que fue de 96 °C.

Incluso en el caso de los especímenes de prueba acondicionados térmicamente se lograron módulos de flexión-E muy altos de 850 MPa longitudinalmente a la dirección de la fibra y de 615 MPa transversalmente a la dirección de la fibra. En el caso de una densidad de pieza moldeada ostensiblemente más baja, estos valores se encontraron sólo ligeramente por debajo de aquellos del ejemplo comparativo 2. La resistencia al impacto a -25 °C (Dynstat) de 19,2 kJ/m² se encontró en el ejemplo 1 de la invención ostensiblemente por encima del ejemplo comparativo 2 que fue de 13 kJ/m². La resistencia a la tracción de 23,3 MPa fue igualmente ostensiblemente más alta que la del ejemplo comparativo 2 (10 MPa). La ventaja ostensible en la elongación de rotura del ejemplo 1 de la invención también estuvo presente en las muestras acondicionadas térmicamente. Con una elongación de rotura de 120 %, el valor se encontró por encima de 40 % más alto que en el ejemplo comparativo 2 (elongación de rotura 70 %). Incluso la resistencia dimensional térmica de la pieza moldeada acondicionada térmicamente de 147 °C se encontró ostensiblemente por encima del valor de HDT del ejemplo comparativo 2 que fue de 135 °C.

Un factor importante, principalmente en el caso del tratamiento de los elastómeros de poliuretano-urea por medio de la técnica RIM es la viscosidad de los productos de partida a temperatura dada. Una baja viscosidad promueve un buen mezclado de los componentes en el cabezal de mezcla. Viscosidades altas pueden por lo tanto conducir a perturbaciones claras en la mezcla las cuales tiene un efecto negativo en el elemento de construcción terminado. Por razones económicas se desea además una temperatura baja de los productos de partida. En el ejemplo 1 de la invención, la viscosidad de 230 mPas por el lado de polioliol se encuentra ostensiblemente por debajo della del ejemplo comparativo 2 (780 mPas por el lado del polioliol) e incluso a temperaturas del producto de partida ostensiblemente más bajas. Las temperaturas de los productos de partida de 45 °C respectivamente por ambas partes del producto de partida en el ejemplo 1 de la invención fueron más bajas que en el ejemplo comparativo 2 en 5 °C (el lado del isocianato) o incluso 15 °C (el lado del polioliol).

Gracias al procedimiento de la invención, pudo proporcionarse un elastómero de poliuretano-urea que a un módulo de flexión-E comparable, presenta una densidad más baja en aproximadamente 10 % así como mejores propiedades mecánicas y termomecánicas, como por ejemplo la resistencia a baja temperatura, resistencia a la tracción, resistencia dimensional térmica y elongación de rotura, en comparación con un elastómero preparado de acuerdo con el estado de la técnica. Por lo tanto, las partes externas de la carrocería hechas con el elastómero de la invención son adecuadas de manera sobresaliente para ahorrar peso en la construcción de automóviles.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Piezas moldeadas, espumadas, equipadas con materiales de refuerzo y hechas de elastómeros de poliuretano-urea que tienen una fracción de urea del 70 al 95 % molar y una fracción de uretano del 5 al 30 % molar, en cada caso respecto del % molar de un equivalente de NCO, que pueden obtenerse mediante conversión de una mezcla de reacción que se compone de un componente A, compuesto por
- A1) diaminas aromáticas que presentan un sustituyente alquilo al menos en cada caso en una posición orto con respecto a los grupos amino,
- 10 A2) al menos un componente alifático que se compone de al menos un poliéter- y/o poliéster-poliol que presentan grupos hidroxilo y/o amino primarios, con un peso molecular numérico medio de 500 a 18 000 y una funcionalidad de 3 a 8 y
- A3) dado el caso catalizadores y/o dado el caso aditivos
- así como un prepolímero que contiene grupos isocianato como componente B que puede obtenerse mediante conversión de una mezcla de reacción que se compone de
- 15 B1) un componente de poliisocianato del grupo compuesto por poliisocianatos y mezclas de poliisocianato de la serie de difenilmetano y poliisocianatos licuados de la serie de difenilmetano y
- B2) al menos un componente poliol con un peso molecular numérico medio de 500 a 18 000 y una funcionalidad de 2,7 a 8 del grupo compuesto por poliéter-poliol, que contienen dado el caso materiales orgánicos de carga, y poliésteres-poliol que contienen dado el caso materiales orgánicos de carga,
- 20 caracterizadas porque el componente A contiene sales de carbamato de amonio (A4) y porque el componente A o el componente B o los dos componentes contienen fibras de carbono (C) con una longitud promedio de fibra de 60 a 200 μm .
2. Piezas moldeadas según la reivindicación 1, caracterizadas porque las fibras de carbono (C) poseen longitudes promedio de fibra de 90 a 200 μm .
- 25 3. Piezas moldeadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizadas porque las piezas moldeadas tienen una densidad de 0,7 a 1,1 g/cm^3 .
4. Piezas moldeadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque las piezas moldeadas poseen un módulo de flexión-elasticidad longitudinalmente a la dirección de las fibras de al menos 600 MPa.
- 30 5. Uso de las piezas moldeadas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 como piezas externas de carrocería, elementos de carrocería, parachoques flexibles de automóvil, guardabarros, puertas, puertas de maleteros, faldones frontales y traseros.