



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 694 159

(51) Int. CI.:

C08G 18/12 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01) C08G 18/28 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01) B32B 5/18 B32B 7/12 B32B 27/40 B60R 13/02 (2006.01) B32B 37/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 20.11.2012 PCT/EP2012/073048
- (87) Fecha y número de publicación internacional: 06.06.2013 WO13079353
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.11.2012 E 12794232 (4)
- 01.08.2018 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2785756
 - (54) Título: Piezas compuestas que contienen espuma de poliuretano plásticamente deformable, adhesivo y material de cobertura
 - (30) Prioridad:

28.11.2011 EP 11190991

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.12.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%) Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

OTERO MARTINEZ, IRAN; PACHECO GONZALEZ, ALFONSO y **ANTICH MOROS, FERRAN**

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Piezas compuestas que contienen espuma de poliuretano plásticamente deformable, adhesivo y material de cobertura.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de piezas compuestas a partir de una espuma rígida de poliuretano moldeable térmicamente y un material de cobertura, en el cual se presenta una espuma de poliuretano térmicamente moldeable y se pega con un material de cobertura, en cuyo caso, en calidad de adhesivo, se emplea un pegamento de poliuretano que cura en húmedo, el cual cura al entrar en contacto con una solución acuosa, alcalina de metal alcalino y a la solución acuosa, alcalina de metal alcalino no se agregan compuestos que contengan silicatos solubles. Además, la presente invención se refiere a una pieza compuesta que puede obtenerse según un procedimiento de este tipo y al uso de una pieza compuesta de este tipo en coches.

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Se conocen espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables, en lo sucesivo también denominadas espumas rígidas de poliuretano térmicamente moldeables, y su uso como revestimiento interno en automóviles y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Manual de materiales plásticos, volumen 7, Poliuretanos], editorial Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 6.5.4.1. En este caso, la espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable se deforma de manera plástica en un molde durante la fabricación del revestimiento interno y durante la etapa de deformación, o después de efectuada la deformación, es laminada con materiales de cubierta. Como materiales de cubierta se usan, por ejemplo, materiales de refuerzo como esteras de fibras de vidrio y/o materiales decorativos como, por ejemplo, materiales no tejidos. Estos materiales de cobertura se adhieren, durante o después de la deformación plástica, con ayuda de un adhesivo, generalmente a base de poliuretano, sobre la espuma rígida de poliuretano. En tal caso es principalmente ventajoso si el laminado puede efectuarse con materiales de cobertura en una sola etapa conjuntamente con la deformación plástica. Tales espumas rígidas de poliuretano plásticamente deformables y el laminado de estas espumas rígidas de poliuretano termomoldeables con materiales de cobertura se describe, por ejemplo, en la publicación EP 437787 y en la publicación DE 4333795.

Los adhesivos a base de poliuretano, empleados preferiblemente, son principalmente adhesivos monocomponentes que curan en húmedo. En este caso, los adhesivos se aplican sobre la espuma rígida que todavía no ha sido prensada, se rocía con agua, se lamina y se prensa en un molde a temperatura elevada.

Como adhesivos monocomponentes que curan en húmedo se emplean preferentemente prepolímeros de poliuretano terminados con isocianato, que se proveen de catalizador. Tales adhesivos monocomponentes que curan en húmedo, que en calidad de catalizadores presentan catalizadores a base de estaño o aminas terciarias, se describen, por ejemplo, en la publicación EP 464483. La desventaja de tales adhesivos es que estos son estables durante el almacenamiento sólo de manera limitada con frecuencia tienen solamente un tiempo bajo de elaboración. Además, los compuestos orgánicos de estaño son alarmantes por razones toxicológicas.

La publicación WO 2010/139708 describe un procedimiento para pegar una espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable con un material de cobertura, en el cual el adhesivo de poliuretano de cura en húmedo cura adicionando una solución acuosa de silicato de metal alcalino. Si bien en esta solución puede prescindirse del empleo de catalizadores en el adhesivo de poliuretano, por lo cual el tiempo de tratamiento del adhesivo puede alargarse ostensiblemente, no obstante, tiene que emplearse silicato de sodio en altas concentraciones. Las soluciones de metal alcalino reaccionan ya con cantidades bajan de dióxido de carbono en el aire del ambiente, lo cual conduce solamente a depósitos de silicato difícilmente eliminables en los aparatos empleados. Además, también es mejorable la mecánica de los artículos compuestos obtenidos.

Por lo tanto, fue objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para pegar una espuma rígida de poliuretano plásticamente deformable con un material de cubierta en el cual pueda prescindirse del empleo de catalizadores en el adhesivo de poliuretano, en cuyo caso se evita el problema de los depósitos difícilmente eliminables en los aparatos empleados. También fue objetivo de la presente invención suministrar una pieza compuesta a base de espuma de poliuretano termomoldeable y un material de cubierta, la cual tuviera propiedades mecánicas sobresalientes.

El objetivo según la invención fue logrado mediante un procedimiento para la fabricación de piezas compuestas, hechas de espuma rígida de poliuretano termomoldeable y un material de cubierta, en el cual se presenta una espuma de poliuretano termomoldeable y se pega con material de cubierta, en cuyo caso, en calidad de adhesivo, se emplea un adhesivo de poliuretano que cura en húmedo, el cual cura al ponerse en contacto con una solución acuosa, alcalina de metal alcalino y a la solución acuosa, alcalina de metal alcalino no se agregan compuestos que contienen silicatos solubles. Además, una pieza compuesta, hecha de una espuma rígida de poliuretano termomoldeable y un material de cubierta, que ha sido obtenida según un procedimiento así, logra el objetivo según la invención.

ES 2 694 159 T3

Como materiales de cubierta se usan en este caso preferentemente materiales habituales, empleados para recubrir espumas rígidas de poliuretano termo-moldeables. Estos comprenden esteras de fibra de vidrio, capas de espuma flexible, materiales tales como tejidos, textiles y materiales no tejidos, así como combinaciones de materiales de cobertura habituales.

- Como espuma rígida de poliuretano termo-moldeable puede emplearse cada espuma rígida de poliuretano termo-moldeable habitual. Tales espumas rígidas de poliuretano se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP 437787, DE 4333795 y DE102004062540. Preferentemente, estas son de poros abiertos y preferentemente no emiten sustancias que conduzcan a la formación de olores. En una forma preferida de realización, se obtiene una espuma rígida de poliuretano termo-moldeable en el sentido de la invención mezclando a) poliisocianatos orgánicos con b) poliéteroles que contienen b1) poliol de polioxialquileno 2 a 4-funcional con un índice de hidroxilo de 150 a 650 y un contenido de grupos hidroxilo primarios de más de 70 % y b2) poliol de polioxialquileno di- a trifuncional con un índice de hidroxilo de 25 a 40 y un contenido de grupos hidroxilo primarios de más de 70%, opcionalmente c) agentes de extensión de cadena y/o de reticulación, d) propelente, e) catalizadores y opcionalmente f) auxiliares y aditivos para lograr una mezcla de reacción y haciendo reaccionar esta mezcla de reacción.
- Las espumas rígidas de poliuretano termo-moldeables según la invención pueden deformarse plásticamente preferentemente a temperaturas de molde de 80 a 160 °C, de modo particularmente preferido de 100 a 150 °C. En tal caso, como materias primas a) a f) habituales se usan materias primas conocidas en la química de poliuretanos. El poliol de polioxialquileno b1) contiene preferentemente al menos 30 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 50% en peso de óxido de etileno. El poliol de polioxialquileno b2) contiene preferentemente al menos 50 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 80 % en peso de óxido de propileno.

Además de los polioles de polioxialquileno b1) y b2) mencionados, también pueden emplearse otros compuestos de polihidroxilo como otros polieteroles, poliesteroles u otros compuestos reactivos frente al isocianato, como politioles o poliaminas. Preferentemente, la fracción en peso de los compuestos b1) y b2) en el peso total del componente b) es de al menos 50 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 70 % en peso y principalmente de al menos 80 % en peso. En tal caso, la proporción de los polioles de polioxialquileno b1) y b2) es preferentemente de 0.8 : 1 a 1,5 : 1.

25

45

50

Como agentes de extensión de cadena y/o de reticulación c) para la fabricación de espuma rígida de poliuretano termo-moldeable preferentemente se emplea dipropilenglicol y/o tripropilenglicol.

Por un adhesivo de poliuretano de curado en húmedo, en el contexto de la invención se entiende una mezcla que 30 contiene un prepolímero que presenta grupos isocianato, o el prepolímero que presenta grupos isocianato mismo, en cuyo caso la mezcla presenta al menos 50 % en peso, preferentemente en al menos 80 % en peso y principalmente en al menos 95 % en peso de un prepolímero que tiene grupos isocianato. Además, un aditivo de poliuretano de curado en húmedo según la invención puede contener otros aditivos tales como sustancias tensioactivas, inhibidores tales como diglicol-bis-cloroformiato o ácido orto-fosfórico, plastificantes, materiales de relleno inorgánicos como 35 arena, caolín, creta, sulfato de bario, dióxido de silicio, estabilizadores de oxidación, colorantes y pigmentos, estabilizadores, por ejemplo, frente a la hidrólisis, luz, calor o decoloración, materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos, emulsionantes, retardantes de llama, agentes de protección contra envejecimiento, mejoradores de adherencia y agentes de refuerzo, así como catalizadores corrientes en la química de poliuretanos. En tal caso, la viscosidad del adhesivo de poliuretano de curado en húmedo según la invención se encuentra preferentemente en 40 un intervalo de 500 a 5000 mPas, de modo particularmente preferido de 1000 a 3000 mPas, medida a 25 °C según DIN 53 018.

Como prepolímero que contiene grupos isocianato en el contexto de la invención se entiende el producto de reacción de poliisocianatos o compuestos poliméricos, que presentan al menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, opcionalmente compuestos con un grupo reactivo frente a los isocianatos, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o de reticulación, en cuyo caso el poliisocianato se emplea en exceso.

Como poliisocianatos para la preparación del prepolímero que contiene grupos isocianato pueden emplearse todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, bifuncionales o polifuncionales, conocidos en el estado de la técnica, así como mezclas cualesquiera de los mismos. Preferentemente se emplean isocianatos aromáticos bifuncionales o polifuncionales. Ejemplos son diisocianatos de 4,4', 2,4' y 2,2'-difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos y homólogos con más núcleos del diisocianato de difenilmetano (MDI polimérico), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,5-naftalina (NDI), triisocianato de 2,4,6-tolueno y diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), o mezclas de los mismos.

De modo particularmente preferido se emplean diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y diisocianato de difenilmetano y homólogos con más núcleos del diisocianato de difenilmetano (MDI polimérico), así como mezclas de estos isocianatos, uretonimina principalmente una mezcla de diisocianato de 2,4'-difenilmetano y diisocianato de 4,4'-difenilmetano como poliisocianato (a).

Como compuestos poliméricos, reactivos frente a isocianatos, que tienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, para la preparación del prepolímero que contiene grupos isocianato pueden emplearse todos los compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. Estos tienen un peso molecular de al menos 400 g/mol. De preferencia se emplean poliesteroles, poliéteroles o poliéter-poliesteroles, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante alcoxilación de poliésteres.

5

10

15

40

45

50

55

Los poliéteroles se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con hidróxidos de metal alcalino o alcóxidos de metal alcalino en calidad de catalizadores y agregando al menos una molécula iniciadora que contiene enlazados 2 a 5, de preferencia 2 a 4 y de modo particularmente preferido 2 a 3, principalmente 2 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis como pentacloruro de antimonio o eterato-tricloruro de boro, a partir de uno o de varios óxidos de alquileno que tienen 2 a 4 átomos de carbono en el residuo alquileno. Además, como catalizadores también pueden emplearse compuestos de cianuro multimetálico, los llamados catalizadores DMC. Los óxidos de alquileno adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno pueden usarse individualmente, sucesivamente alternándose o en forma de mezclas. Preferiblemente se usan óxido de 1,2-propileno, óxido de etileno o mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.

Como moléculas iniciadoras pueden tomarse en consideración preferentemente agua o alcoholes 2- y 3-hídricos como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, glicerina y trimetilolpropano.

Los polioles de poliéter preferidos, de modo particularmente preferido polioles de polioxipropileno, polioxipropileno polioxietileno, poseen una funcionalidad de 2 a 5, de modo particularmente preferido de 2 a 3 y pesos moleculares de 400 a 9.000, preferentemente 1.000 a 6.000, de modo particularmente preferido de 1.500 a 5.000 y principalmente de 2.000 a 4.000 g/mol. De modo particularmente preferido, como poliol de poliéter se emplea polipropilenglicol con un peso molecular medio de peso de 1500 a 2500 g/mol.

Además de los compuestos poliméricos con al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, también pueden emplearse compuestos con solamente un grupo reactivo frente a los isocianatos. Estos son preferentemente monooles de poliéter que se obtienen a partir de moléculas iniciadoras monofuncionales como, por ejemplo, éter mono etílico de etilenglicol, de manera análoga a los poliéteroles antes descritos. En este caso, el peso molecular de los monooles de poliéter es preferentemente de 100 a 1000 g/mol. Si se emplean monooles de poliéter, la proporción en peso de monool de poliéter a poliol de poliéter es preferentemente de 1:30 a 4:1.

Para la preparación del prepolímero que contiene grupos isocianato, opcionalmente también pueden emplearse agentes extensores de cadena y/o de reticulación. La adición de agentes extensores de cadena y/o de reticulación puede efectuarse antes, conjuntamente con o después de la adición de los polioles. Como agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación se emplean sustancias con un peso molecular preferentemente de menos de 400 g/mol, de modo particularmente preferido de 60 a 350 g/mol, en cuyo caso los extensores de cadena tienen 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y los agentes de reticulación tienen 3 átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato. Éstos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas. Si se emplean extensores de cadena, se prefieren particularmente 1,3- y 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-butanodiol.

Si los agentes extensores de cadena, los agentes de reticulación o las mezclas de los mismos encuentran aplicación, estos se emplean de manera conveniente en cantidades de 1 a 60 % en peso, de preferencia 1,5 a 50 % en peso y principalmente 2 a 40 % en peso, con respecto al peso de los poliisocianatos, de compuestos poliméricos reactivos frente a isocianato y de agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación.

Los prepolímeros de isocianato son obtenibles haciendo reaccionar los poliisocianatos antes descritos en exceso, por ejemplo, a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con los compuestos poliméricos que tienen dos grupos reactivos frente isocianatos, opcionalmente compuestos que tienen un grupo reactivo frente a isocianato, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o de reticulación, para obtener un prepolímero. En tal caso se mezclan entre sí poliisocianato, compuestos poliméricos con al menos dos grupos reactivos frente isocianatos, opcionalmente compuestos con un grupo reactivo frente a isocianatos, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación, preferentemente en una proporción de grupos isocianato a grupos reactivos frente isocianatos de 1,5 : 1 a 15 : 1, preferentemente de 1,8 : 1 a 8 : 1. De manera particularmente preferida, para la preparación de los poliisocianatos prepolímeros, se mezclan entre sí compuestos poliméricos con al menos dos grupos reactivos frente isocianato, opcionalmente compuestos con un grupo reactivo frente isocianato, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación en una proporción tal que el contenido de NCO del prepolímero preparado se encuentre en el intervalo de 5 a 30, principalmente de 10 a 25 % en peso, con respecto al peso total del prepolímero de isocianato preparado. A continuación, preferentemente pueden separarse isocianatos volátiles, preferentemente mediante destilación en capa delgada. En tal caso, la viscosidad de los prepolímeros de isocianato se encuentra preferentemente en 100 a 5000 mPas a 25 °C. Los prepolímeros de isocianato a base de diisocianato de tolueno según la invención tienen en tal caso normalmente una viscosidad de 500 a 3000 mPas, mientras que los prepolímeros de isocianato a base de

ES 2 694 159 T3

diisocianato de difenilmetano según la invención normalmente presentan una viscosidad de 600 a 3000 mPas, respectivamente a 25 °C. La funcionalidad media de isocianato de los prepolímeros de isocianato es preferentemente de 2,0 a 2,9, de modo particularmente preferido de 2,1 a 2,6.

El adhesivo de poliuretano de curado en húmedo también puede contener catalizadores. Estos comprenden, por ejemplo, amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-diamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y se usan compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Como catalizadores igualmente se toman en consideración compuestos orgánicos de metal, preferentemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, di laurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos orgánicos de metal pueden emplearse solos o en combinación con aminas básicas.

5

10

15

25

50

55

Preferentemente, se adicionan menos de 2 % en peso, de modo particularmente preferido menos de 1 % en peso de catalizador o combinación de catalizador con respecto al peso del prepolímero que presenta grupos isocianato, y principalmente no se adiciona catalizador ni combinación de catalizador.

20 En la preparación de la pieza compuesta según la invención se emplean preferentemente entre 20 a 300 g, de modo particularmente preferido 50 a 200 g de adhesivo de poliuretano de curado en húmedo por m² de la espuma rígida de poliuretano termo-moldeable.

El curado del adhesivo de poliuretano de curado en húmedo se efectúa poniendo contacto con una solución acuosa, alcalinas de metal alcalino. Esta esencialmente no contiene silicatos. En tal caso, silicatos comprenden todos los compuestos de silicio-oxígeno, principalmente todos los compuestos derivados de SiO₄⁴⁻ y sus condensados. En este caso, "esencialmente" significa que a la solución acuosa de metal alcalino no se adicionan compuestos que contengan silicatos solubles como, por ejemplo, silicato de sodio. En este caso no deberían excluirse silicatos solubles que puedan llegar a la solución, por ejemplo, mediante disolución involuntaria de recipientes de vidrio habituales.

30 Preferentemente, la solución acuosa, alcalina de metal alcalino, tiene una concentración de metal alcalino de 0,1 a 10 mol y un valor de pH de al menos 10, preferentemente de al menos 11, de modo particularmente preferido de al menos 12, más preferiblemente de al menos 13 y principalmente de al menos 13,5. En este caso, el valor máximo de pH no se limita. Sin embargo, por razones de procedimientos industriales, la concentración de OH preferentemente es de no más de 10 mol/L, de modo particularmente preferido no más de 5 mol/L, más preferiblemente de no más de 35 3 mol/L y principalmente no más de 2 mol/L. Principalmente, lociones de metal alcalino en la solución son iones de litio, sodio o potasio, así como mezclas que contienen al menos dos de los iones de litio, sodio y potasio, preferiblemente mezclas que contienen iones de sodio y de potasio. En tal caso, la solución acuosa, alcalina, de metal alcalino, puede obtenerse, por ejemplo, resolviendo compuestos de metal alcalino con ácidos débiles y/o hidróxidos de metal alcalino, así como mediante reacción directa de metal alcalino con agua. Como ácidos débiles 40 se entienden en este caso compuestos con un valor de pKs para la desprotonización del último átomo de hidrógeno de al menos 8, preferiblemente de al menos 9 y principalmente de al menos 10. Son ejemplo de un posible compuesto de metal alcalino con un ácido débil las sales de metal alcalino del ácido isociánico, sulfuros de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino y carbonato de metal alcalino, preferentemente carbonatos de metal alcalino. Principalmente se emplean hidróxidos de metal alcalino y/o carbonatos de metal alcalino.

De manera típica, la proporción en peso de la solución acuosa, alcalina de metal alcalino y el adhesivo de poliuretano de curado en húmedo se encuentra entre 2 : 1 y 1 : 10, preferentemente entre 1 : 1 y 1 : 5. Esto corresponde a una capa de 1 a 150 g por m² de espuma rígida de poliuretano termo-moldeable.

En la preparación de las piezas compuestas según la invención habitualmente se pone inicialmente la espuma rígida de poliuretano termo-moldeable. Sobre esta se aplica luego, por un lado, o preferentemente por dos lados, el adhesivo de poliuretano de curado en húmedo y se rocía con la solución de metal alcalino. A continuación, se aplica el material de cubierta y el cuerpo compuesto se moldea en un molde a temperatura elevada, preferentemente a 60 a 180 °C, de modo particularmente preferido a 100 a 150 °C y se cura el adhesivo de poliuretano de curado en húmedo. Manteniendo las proporciones cuantitativas preferidas, en este tratamiento se logra un espumado del adhesivo de poliuretano de curado en húmedo, por lo cual no se perjudica la propiedad de celda abierta de la espuma rígida de poliuretano termo-moldeable.

También es objeto de la invención una pieza compuesta que puede obtenerse según un procedimiento de la invención.

La pieza compuesta según la invención se utiliza preferentemente como pieza de revestimiento en vehículos terrestres, acuáticos y aéreos, de modo particularmente preferido como piezas de revestimiento en automóviles, principalmente como forros de revestimiento del techo.

El procedimiento según la invención puede realizarse en plantas de producción existentes. En tal caso, los prepolímeros de poliuretano de curado en húmedo que se emplean como adhesivo son estables por largo tiempo durante el almacenamiento y también son capaces de aplicarse por largo tiempo a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada ya que en el adhesivo de poliuretano de curado en húmedo no se encuentra contenido un catalizador, o se encuentra contenido solo relativamente poco catalizador.

De manera sorprendente se encontró que el procedimiento según la invención también conduce a un endurecimiento ventajoso de la espuma rígida de poliuretano termo-moldeable. Además, un procedimiento según la invención se a un tiempo más rápido de desmoldado y, por lo tanto, a un aprovechamiento más económico de las plantas de producción.

A continuación, la invención se ilustra por medio de ejemplos.

Materias primas

Poliol 1: poliol de poliéter iniciado con propilenglicol (OHZ 30 mg de KOH/g) principalmente con grupos OH primarios (composición 80% de óxido de propileno, 20% de óxido de etileno)

Poliol 2: Metilpolietilenglicol (OHZ 113 mg de KOH/g)

Isocianato: diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI)

Catalizador 1: éster orgánico de estaño

20 Catalizador 2: solución acuosa de silicato de sodio proporción de M₂O : SiO₂: SiO₂: Na₂O 3,3:1 (16% de contenido de sólidos)

Catalizador 3: solución acuosa de carbonato de sodio (0.5 mol/L)

Catalizador 4: solución acuosa de hidróxido de sodio (0.5 mol/L)

Catalizador 5: solución acuosa de carbonato de potasio (0.2 mol/L)

25 Catalizador 6: solución acuosa de hidróxido de potasio (0.5 mol/L)

Inhibidor 1: diglicol-bis-cloroformiato (DIBIS)

Inhibidor 2: ácido orto-fosfórico 85 %

Ejemplo:

Preparación del adhesivo de poliuretano (ejemplo comparativo 2, ejemplos 1 a 4):

En un tanque con agitación se cargan inicialmente 70 partes en peso de un PMDI y 0,01 partes en peso del inhibidor 1 y se calienta a 80 °C mientras se agita. A esto se adicionan lentamente 29,6 partes en peso de una mezcla de poliol 1 y poliol 2 (proporción en peso 1:2). Después de finalizar la adición, se siguió agitando durante 120 minutos, se enfrió a 25 °C y se trasegó. El contenido de NCO y la viscosidad del prepolímero de poliuretano obtenido se encontró en 21% y en 500 mPas, respectivamente. A continuación, se adicionaron 0,02 partes en peso de inhibidor 1 y 0,03 partes en peso de inhibidor 2.

Preparación de la espuma a partir del adhesivo de poliuretano.

Ejemplo comparativo 2, ejemplos 1 a 4:

20,0 partes en peso del adhesivo de poliuretano y 1,2 partes en peso de catalizador 2, 3, 4, 5 o 6 se mezclaron entre sí y se dejó reaccionar la mezcla de reacción hasta obtener la espuma de poliuretano. En este caso se obtuvo una espuma de celdas abiertas y gruesas. En la tabla 1 se indican los tiempos de inicio, fraguado y de crecimiento.

Comparación 1:

40

Preparación del adhesivo de poliuretano:

Se procedió tal como en los ejemplos 1 a 4, en cuyo caso, además, se adicionaron 0,06 partes de catalizador 1.

Preparación de la espuma a partir del adhesivo de poliuretano (comparación 1):

20,0 partes en peso del adhesivo de poliuretano, y 1,2 partes de agua fueron mezcladas entre sí y se dejó reaccionar la mezcla de reacción para obtener la espuma de poliuretano. En este caso se obtuvo una espuma de celdas abiertas y gruesas.

La reactividad de las mezclas de reacción para la preparación de las espumas de poliuretano según los ejemplos y según la comparación, así como la reactividad y el crecimiento de viscosidad de las espumas de poliuretano según los ejemplos y la comparación después de 2 h de agitación a 55 °C sobre un baño de agua se exponen en la tabla 1:

Tabla 1									
	V1	V2	B1	B2	B3	B4			
Tiempo de inicio (s)	34	39	28	30	30	29			
Tiempo de fraguado (s)	168	110	80	90	100	85			
Tiempo de crecimiento (s)	300	200	155	200	240	175			
Estructura de la celda	gruesa, abierta	gruesa, abierta	gruesa, abierta	gruesa, abierta	gruesa, abierta	gruesa, abierta			
Viscosidad del adhesivo de poliuretano [mPas 45°C]	775	364							
Viscosidad (45°C) del adhesivo de poliuretano (mezcla de reacción?) Después de agitar durante 2 h a 55°C sobre un baño de agua [mPas a 45°C]	1245	432							

10

15

5

La tabla muestra que la espuma según los ejemplos 1 a 4 presentan, además de la estructura de celdas abiertas y gruesas, una velocidad más rápida de reacción. Mediante un tiempo más breve de fraguado y de crecimiento, se logra un tiempo de ciclo más rápido. Además, un adhesivo de poliuretanos según la invención muestra una estabilidad ostensiblemente mejorada en las condiciones de aplicación, la llamada estabilidad de rodillos, que fue simulada agitando durante 2 horas a 55°C sobre un baño de agua, puesto que estos, como también el adhesivo según el ejemplo comparativo 2, no contienen catalizador.

Con ayuda del adhesivo de poliuretano de curado en húmedo, usando la catálisis según la invención (ejemplos 1 y 2), así como la catálisis según el los ejemplos comparativos 1 y 2, se fabrica un forro interno del techo. En tal caso se emplean la siguiente sucesión de capas:

- 20 1. tela no tejida 190 g/m² de la compañía Fytisa (1,1 mm)
 - 2. estera de fibras de vidrio 100+/-10 g/m² Owens Corning Vetrotex
 - 3. agua 25 g/m²
 - 4. pegamento 100 g/m²
 - 5. espuma RG20 Elastoflex E 3943/112 10,6 mm (22 kg/m³)
- 25 6. pegamento 100 g/m²
 - 7. agua 25 g/m²
 - 8. estera de fibras de vidrio 100+/-10 g/m² Owens Corning Vetrotex
 - 9. tela no tejida PET con LDPE en el lado invisible (45 g/m² fibras de PET + 15 g/m² LDPE). Compañía Fytisa (0,25 mm)
- El material fue prensado en el molde a 130°C durante 25 segundos hasta un grosor de 11 mm y la resistencia a la flexión del forro interior de techo fabricado fue determinada de conformidad con la norma DIN 53423. En tal caso, la anchura del espécimen de ensayo fue de 50 mm y el grosor fue de 11 mm. La velocidad del ensayo fue de 50 ml/minuto. Todos los especímenes de ensayo lograron la fuerza máxima a aproximadamente 5 mm de flexión. A continuación, los especímenes de ensayo no se quebraron, pero al seguir seleccionando la fuerza máxima volvió a reducirse. En la siguiente tabla se indican los valores para la fuerza máxima, el módulo E, la fuerza a 20 mm de flexión, la fuerza máxima y la rigidez que resulta de la elevación inicial de la curva de fuerza-flexión en el sector lineal. Aquí los valores resultan del valor medio de tres mediciones individuales. El módulo E se calcula según la siguiente fórmula:

$$E \left(\text{M\'odulo en MPA} \right) = \frac{\text{Fuerza (N) . (Longitud (mm))}^3}{4 \cdot \textit{Flexi\'on(mm).Anchura(mm).Grosor (mm))}^3}$$

$$= \textit{Rigidez} \left(N / mm \right) \frac{\left(\text{Longitud (mm)} \right)^3}{4 \cdot \textit{Anchura(mm)} \cdot \textit{Grosor(mm)} \right)^3}$$

Tabla 2

	V1	V2	B1	B2
Fuerza máxima (N)	13.46	17.79	24.68	24.40
Fuerza a 20 mm de flexión (N)	8.56	10.71	15.40	18.06
Rigidez (N/mm)	6.34	9.18	9.80	10.84
Módulo E (MPa)	24.30	34.16	38.78	41.99

⁵ Los forros de techo según los ejemplos tienen un módulo E y una rigidez ostensiblemente más altos que los forros de techo según los experimentos comparativos.

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para la fabricación de piezas compuestas a partir de una espuma rígida de poliuretano termomoldeable y un material de cobertura, en el cual inicialmente se presenta una espuma de poliuretano termomoldeable y se pega con material de cobertura, en cuyo caso en calidad de adhesivo se emplea un adhesivo de poliuretano de curado en húmedo, el cual cura poniéndose en contacto con una solución acuosa, alcalinas, de metal alcalino, donde a la solución acuosa, alcalinas, de metal alcalino, no se agregan compuestos que contengan silicatos solubles.
- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de la solución acuosa, alcalina, de metal alcalino es de 0,1 a 10 molar, con respecto al metal alcalino.
- 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el valor de pH de la solución acuosa, alcalina, de metal alcalino es de al menos 10.
 - 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el metal alcalino es sodio o potasio o una mezcla de los dos.
- 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución acuosa, alcalina, de metal alcalino se aplica en una cantidad de 10 a 150 g/m² de espuma rígida de poliuretano termo-moldeable.
 - 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el adhesivo de poliuretano de curado en húmedo contiene prepolímero terminado con isocianato en al menos 80% en peso, con respecto al peso total del adhesivo de poliuretano de curado en húmedo, el cual puede obtenerse mezclando un exceso estequiométríco de isocianato aromático con compuestos poliméricos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos y opcionalmente compuestos que tienen solamente un grupo reactivo frente a isocianato, así como opcionalmente agentes de extensión de cadena y/o agentes de reticulación.
 - 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el prepolímero terminado en isocianato presenta un contenido de NCO de 5 a 30 % en peso.
- 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque no se emplean otros catalizadores para el curado del adhesivo, aparte de la solución acuosa, alcalina, de metal alcalino.
 - 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el adhesivo se emplea en una cantidad de 20 a 300 g/m² de espuma rígida de poliuretano termo-moldeable.
 - 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la espuma de poliuretano termomoldeable, el material de cobertura y el adhesivo de poliuretano de curado en húmedo se pegan en un molde con una temperatura de molde de 60 a 180 °C.
 - 11. Pieza compuesta, que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.
 - 12. Uso de la pieza compuesta según la reivindicación 12 en automóviles.

5

20

30