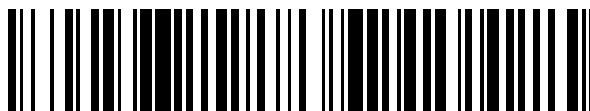


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 783**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2013** **E 13153671 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 2762510**

54 Título: **Elementos de material compuesto con un núcleo de poliuretano de baja emisión así como procedimiento para su fabricación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2019

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

72 Inventor/es:
ALBACH, ROLF;
HANNIG, FRITHJOF;
REITER, STEPHAN;
FIETZ, HARALD;
DIETRICH, NORBERT y
BREUER, BERND

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 711 783 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

Elementos de material compuesto con un núcleo de poliuretano de baja emisión así como procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a elementos de material compuesto que contienen un núcleo de poliuretano con bajas emisiones, a un procedimiento para su fabricación y a su uso.

10 El uso de dispersiones de poliurea y de polihidrazocarbonamida en espumas blandas se conoce. Las dispersiones se usan sobre todo para la obtención de relaciones dureza/densidad aparente especialmente ventajosas con densidades aparentes muy bajas (documentos DE-A 2519004, EP-A 1650240). En el documento DE-A 2519004 se preparan además de espumas blandas con 30 kg/m³ también espumas semiduras con densidades aparentes de 497 kg/m³.

15 Además de la relación de dureza/densidad aparente ventajosa contribuyen tales dispersiones en unión de poliesterpolioles también a la estabilidad frente a aceites y productos químicos mejorada de (poliurea)poliuretanos celulares a macizos (600-950 kg/m³) por ejemplo en la construcción de automóviles (documento EP-A 119220). Para conseguir densidades aparentes más bajas para la industria del calzado, debían añadirse microesferas huecas de vidrio (documento EP-A 1571168). También se ha descrito la mejora selectiva de emisiones de formaldehído. Sin embargo se divulgan en el documento DE-A 100 2009 047 846 en los ejemplos sólo espumas en el intervalo de densidad aparente de 53 a 56 kg/m³ y con una resistencia a la compresión de 5,2 -8,1 kPa. No se han descrito hasta ahora elementos de material compuesto con un núcleo de espumas semiduras compactadas en el intervalo de densidad aparente interesante para tales estructuras tipo sándwich de 90-350 kg/m³, preferentemente de 100-150 kg/m³, y una dureza de 20-90 kPa.

20 El documento EP 1 428 847 A1 divulga un procedimiento para la reducción de emisión de formaldehído de espumas de poliuretano (véase el párrafo [0001]). En los ejemplos 3-4 se preparan espumas semiduras de PUR, que presentan una densidad de 100 kg/m³. En los ejemplos 5-6 se preparan espumas blandas de PUR, usándose un polioliol de carga. Las composiciones contienen polioliol así como 0,5 partes de un aditivo para la reducción de la emisión de formaldehído.

25 El objetivo era poner a disposición elementos de material compuesto que presentaran por un lado un tacto suave agradable, que fueran robustos y en particular al mismo tiempo que presentaran las emisiones de compuestos orgánicos volátiles bajas necesarias para su uso en espacios interiores. Este objetivo pudo solucionarse mediante los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención descritos en más detalle a continuación.

30 El objeto de la presente invención son elementos de material compuesto de dos capas de plástico que están unidas entre sí a través de una capa de núcleo de espuma a base de isocianato, en los que la espuma presenta una densidad aparente según la norma DIN 53420 de 90 - 350 kg/m³, preferentemente de 90 - 150 kg/m³, de manera especialmente preferente de 90-130 kg/m³, y puede obtenerse a partir de la reacción de los componentes que están constituidos por

35 A) un componente polioliol que está constituido por

a) del 0-25 % en peso, preferentemente del 2 - 8 % en peso, con respecto a la cantidad total de partes constituyentes reactivas frente a isocianato del componente A) de polioliol y/o poliaminas y/o polihidroxiaminas de cadena corta reactivos frente a isocianato con pesos moleculares de 90-350 g/mol, preferentemente de 200-300 g/mol y una funcionalidad de 2 a 6,

40 b) del 0,1-25 % en peso, preferentemente del 1 - 5 % en peso, con respecto a la cantidad total del componente A), de partículas de polihidrazocarbonamida o partículas de poliurea y polihidrazocarbonamida,

c) del 50-90 % en peso, con respecto a la cantidad total de las partes constituyentes reactivas frente a isocianato del componente A), de polieterpolioles reactivos frente a isocianato y eventualmente poliesterpolioles con pesos equivalentes de 500-5000 g/mol, preferentemente 900-2200 g/mol y funcionalidades de 2 a 6,

45 d) catalizadores,

e) agentes expansores,

f) eventualmente coadyuvantes y aditivos,

50 y B) un componente isocianato con un contenido en grupos isocianato del 20 a 33 % en peso, preferentemente del 25 % al 33 % en peso,

en los que la relación del número de grupos NCO del componente B) con respecto al número de grupos del componente A) que reaccionan con grupos NCO asciende a de 0,7:1 a 1,2:1.

55 Como agentes expansores se usa preferentemente agua, eventualmente junto con agentes expansores físicos. Las cantidades preferentes se encuentran en el intervalo de 0,8 a 2,4 mol de agua por dm³ de componente A.

Los materiales que se usan para las dos capas de plástico pueden ser durómeros (tal como por ejemplo poliuretano, epoxi), elastómeros (tal como por ejemplo poliuretanos, elastómeros termoplásticos (TPE)), poliolefinas termoplásticas reticuladas posteriormente (TPO) o termoplásticos (tal como por ejemplo poli(cloruros de vinilo) (PVC), poliuretanos termoplásticos (TPU), poliamidas (PA), policarbonatos/estirenos de acrilonitrilo-butadieno (PC/ABS), copolímero de estireno-anhídrido maleico (SMA), polipropileno (PP) y mezclas de los mismos). Los materiales usados pueden estar reforzados preferentemente con fibras.

Las capas de plástico están constituidas preferentemente por un plástico termoplástico eventualmente reticulado posteriormente y eventualmente reforzado con fibras.

Las capas de plástico están constituidas preferentemente por un elastómero eventualmente reticulado posteriormente y eventualmente reforzado con fibras.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención de dos capas de plástico que están unidas entre sí a través de una capa de núcleo de espuma de poliuretano, en el que las dos capas de plástico se adhieren en una etapa entre sí a través de una mezcla reactiva que está constituida por un componente polioliol A) y un componente isocianato B), que reaccionan para dar una espuma a base de isocianato con una densidad aparente según la norma DIN 53420 de 90 - 350 kg/m³, preferentemente de 90 - 150 kg/m³, de manera especialmente preferente de 90-130 kg/m³, introduciéndose las capas de plástico en un molde y antes de y/o tras cerrar el molde se inyecta la mezcla reactiva del componente isocianato B) y del componente polioliol A) entre las dos capas de plástico, caracterizado por que la mezcla reactiva está constituida por los siguientes componentes:

A) un componente polioliol que está constituido por

a) del 0-25 % en peso, preferentemente del 2-8 % en peso, con respecto a la cantidad total de las partes constituyentes reactivas frente a isocianato del componente A), de polioles y/o poliaminas y/o polihidroxiaminas de cadena corta con pesos moleculares de 90-350 g/mol, preferentemente de 200-300 g/mol y funcionalidades de 2 a 6,

b) del 0,1-25 % en peso, preferentemente del 1 - 5 % en peso, con respecto a la cantidad total del componente A), de partículas de polihidrazocarbonamida o partículas de poliurea y polihidrazocarbonamida

c) del 50-90 % en peso, con respecto a las partes constituyentes reactivas frente a isocianato de la cantidad total del componente A), de polieterpolioles y eventualmente poliesterpolioles con pesos equivalentes de 500-5000 g/mol, preferentemente de 900-2200 g/mol y funcionalidades de 2 a 6,

d) catalizadores,

e) agentes expansores,

f) eventualmente coadyuvantes y aditivos,

y

B) un componente isocianato con un contenido en grupos isocianato de 20 a 33 % en peso, preferentemente de 25 a 33 % en peso,

en el que la relación del número de grupos NCO del componente B) con respecto al número de grupos del componente A) que reaccionan con grupos NCO asciende a de 0,7:1 a 1,2:1.

La espuma se compacta durante la realización del procedimiento preferentemente hasta obtener al menos el 150 % de la densidad aparente que ésta obtendría en el caso de la formación de espuma libre.

La espuma presenta tras la realización del procedimiento una resistencia a la compresión de preferentemente 15-150 kPa (ISO 3386-1-98).

Para la preparación de la capa de poliuretano de los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención pueden llevarse a reacción el componente isocianato (B) y los compuestos reactivos frente a grupos isocianato en el componente polioliol (A) en cantidades tales que la relación en equivalentes de grupos NCO de (B) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de (A) ascienda a de 0,7:1 a 1,2:1, preferentemente a de 0,8:1 a 1,2:1 y de manera especialmente preferente a de 0,9:1 a 1,1:1.

El poliuretano se obtiene habitualmente según el procedimiento *one-shot* conocido.

La reacción para dar el poliuretano puede realizarse por ejemplo mediante colada manual, mediante máquinas de alta presión o baja presión o mediante procedimiento RIM (*reaction-injection-molding*) habitualmente en moldes abiertos o cerrados. Las máquinas de procesamiento adecuadas pueden obtenerse habitualmente (por ejemplo de las empresas Isotherm, Hennecke, Kraus Maffei entre otros).

Los componentes de partida (componente isocianato y componente polioliol) se mezclan habitualmente dependiendo del caso de aplicación a una temperatura de 10 a 100 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, y se introducen por ejemplo en el molde. El mezclado puede realizarse a escala de laboratorio por ejemplo por medio de un agitador Pendraulik o a gran escala con cabezas de mezclado de alta presión habituales.

La reacción de la mezcla reactiva puede realizarse por ejemplo en moldes habituales, preferentemente que pueden calentarse y que pueden cerrarse. En particular en el caso de la fabricación de elementos de material compuesto con superficie lisa se usan como moldes preferentemente aquéllos cuya superficie es a ser posible lisa o está ornamentada de manera definida y preferentemente no presenta irregularidades, grietas, arañazos o impurezas. La superficie de estos moldes puede tratarse previamente, por ejemplo, mediante pulido.

Como moldes para la fabricación de los elementos de material compuesto pueden usarse moldes habituales y que pueden obtenerse comercialmente, cuya superficie está constituida, por ejemplo, por acero, aluminio, esmalte, teflón, resina epoxi u otro material polimérico, pudiendo estar la superficie eventualmente cromada, por ejemplo cromada dura. Preferentemente, los moldes debían poder calentarse para poder ajustar las temperaturas preferentes, debían poder cerrarse y debían estar diseñados para ejercer una presión sobre el producto de manera correspondiente. Si el molde se encuentra bajo presión, se realiza antes de abrir el molde normalmente una reducción de la presión (por ejemplo mediante desbloqueo previo y/o mediante desaireación dirigida).

La reacción para dar los productos de poliadición de poliisocianato se realiza habitualmente a una temperatura del molde de 20 a 220 °C, preferentemente de 20 a 120 °C, de manera especialmente preferente de 20 a 60 °C. La reacción de la mezcla reactiva en el molde se realiza de acuerdo con la invención en contacto directo con las capas de plástico. Esto puede conseguirse por ejemplo debido a que antes de la reacción, cuando en el caso de las capas de plástico se trata de láminas, películas RIM o películas de partículas termoplásticas sinterizadas, se colocan éstas preferentemente de manera libre de pliegues en el molde y a continuación se introduce la mezcla reactiva en el molde y a continuación se cierra el molde. Se conoce igualmente que en primer lugar se colocan las láminas o películas y eventualmente otras piezas de construcción en el molde, después se cierra el molde y entonces se mezclan los componentes A) y B) líquidos y se inyectan en el molde cerrado.

En el caso de los poliisocianatos, que pueden usarse en el componente isocianato (B), se trata preferentemente de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Preferentemente se trata de di- y/o poliisocianatos líquidos a temperatura ambiente de la serie de difenilmetano. A esto pertenecen mezclas líquidas a temperatura ambiente y eventualmente modificadas de manera correspondiente de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'- y eventualmente 2,2'-diisocianatodifenilmetano. Son muy adecuadas también las mezclas de poliisocianato líquidas a temperatura ambiente de la serie de difenilmetano, que además de los isómeros mencionados contienen sus homólogos superiores y que son accesibles de manera en sí conocida mediante fosgenación de anilina/formaldehído. También son adecuados productos de modificación que presentan grupos uretano y/o carbodiimida/uretdiona de estos di- y poliisocianatos. Son igualmente adecuados los productos de modificación que presentan grupos alofanato o bien biuret de los di- y poliisocianatos mencionados. El componente isocianato (B) presenta preferentemente una funcionalidad NCO promedio de 2,1 a 5,0, preferentemente de 2,5 a 3,1.

Las partículas b) usadas de acuerdo con la invención en el componente polioliol (A) se usan preferentemente en forma de dispersiones de polioliol. Los polioliol de la dispersión presentan preferentemente pesos en equivalentes de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 900 a 2200 g/mol y preferentemente funcionalidades de 2 a 6.

El componente polioliol c) cumple, además de su función como componente de estructura para la matriz de poliuretano, adicionalmente aún el papel de un agente de dispersión. En el caso de los polioliol que van a usarse puede tratarse preferentemente de polihidroxipoliésteres y –poliésteres líquidos a de 10 a 75 °C, en sí conocidos en la química de poliuretano. También ya compuestos de polihidroxilo que contienen grupos uretano o urea así como eventualmente polioliol naturales, tal como por ejemplo aceite de ricino, pueden usarse como componente polioliol. Lógicamente pueden usarse también mezclas de los compuestos mencionados anteriormente, por ejemplo mezclas de polihidroxipoliésteres y –poliésteres.

En el caso de los polioliol c) usados se trata preferentemente de polihidroxipoliésteres, que pueden prepararse de manera en sí conocida mediante poliadición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores polifuncionales en presencia de catalizadores. Preferentemente se preparan los poli(oxialquileo)polioliol usados de acuerdo con la invención a partir de un compuesto iniciador con en promedio de 3 a 8 átomos de hidrógeno activos y uno o varios óxidos de alquileo. Los compuestos iniciadores preferentes son moléculas con tres a ocho grupos hidroxilo por molécula tal como trietanolamina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Los compuestos iniciadores pueden usarse solos o en mezcla, entre otras cosas con compuestos iniciadores difuncionales tal como dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol. Los polioliol c) usados de acuerdo con la invención se preparan a partir de uno o varios óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo usados preferentemente son oxirano, metiloxirano y etiloxirano. Éstos pueden usarse solos o en mezcla. En el caso de uso en mezcla es posible hacer reaccionar los óxidos de alquileo estadísticamente o a modo de bloque o de ambas maneras sucesivamente.

Igualmente son adecuados aquellos polihidroxipoliésteres de peso molecular superior, en los que se encuentran poliaductos o bien policondensados de alto peso molecular o polímeros en forma finamente dispersada, disuelta o injertada. Los compuestos de polihidroxilo modificados se obtienen por ejemplo cuando pueden desarrollarse reacciones de policondensación (por ejemplo entre formaldehído y fenoles y/o aminas) *in situ* en los compuestos que presentan grupos hidroxilo (tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 1 168 075). También los compuestos de polihidroxilo modificados mediante polímeros de vinilo, tal como se obtienen por ejemplo mediante

polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres (por ejemplo de acuerdo con el documento US-A 3 383 351), son adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención como componente polioli c). Los representantes de los compuestos mencionados que van a usarse de acuerdo con la invención como componente de partida c) se han descrito por ejemplo en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII "Polyurethane", 3ª edición, Carl Hanser Verlag, München / Wien, 1993, páginas 57 – 67 o bien páginas 88 – 90.

En el caso del componente a) se trata preferentemente de etilendiamina, trimetilolpropano, orto-toluilendiamina, azúcar, sorbitol, dietanolamina, trietanolamina, dietiltoluilendiamina, glicerina, 1,2-etanodiol, butanodiol, isosorbida y aductos de cadena corta de óxidos de alquileo en iniciadores, tal como por ejemplo etilendiamina, trimetilolpropano, orto-toluilendiamina, azúcar, sorbitol, dietanolamina, trietanolamina, dietiltoluilendiamina, glicerina, 1,2-etanodiol, butanodiol e isosorbida.

Como catalizadores d) pueden usarse compuestos habituales que aceleran mucho la reacción del componente B con del componente A. A este respecto pueden usarse catalizadores en sí conocidos, que aceleran la reacción entre grupos hidroxilo e isocianato. En particular se tienen en cuenta aminas terciarias del tipo en sí conocido, por ejemplo trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, N-metil-N'-dimetilamino-etilpiperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol o 2-metilimidazol. Los óxidos de amina se conocen bien como catalizadores. También catalizadores de metal orgánicos, en particular catalizadores de bismuto orgánicos, tal como por ejemplo neodecanoato de bismuto-(III) o catalizadores de estaño orgánicos, tal como por ejemplo sales de estaño-(II) de ácido carboxílico tal como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos, tal como por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño pueden usarse solos o en combinación con las aminas terciarias. Se tienen en cuenta en particular aquellas sustancias de acción catalítica que presentan grupos reactivos frente a isocianato y que conducen a una nebulización a ser posible baja, es decir a una emisión a ser posible baja de compuestos volátiles de la espuma, también a temperaturas elevadas hasta 120 °C, y compuestos de alcanolamina tal como trietanolamina, tris-isopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. Como catalizadores se tienen en consideración además: óxidos de amina, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, tris-(dialquilamino)-s-hexahidrotiazinas, en particular tris-(N,N-dimetilamino)-s-hexahidrotiazina, sales de tetraalquilamonio tal como por ejemplo formiato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propilo), 2-etil-hexanoato de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxi-propilo), hidróxidos de tetraalquil-amonio tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos tal como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos tal como metilato de sodio y isopropilato de potasio, así como sales alcalinas o alcalinotérricas de ácidos grasos con 1 a 20 átomos de C y eventualmente grupos OH laterales.

Preferentemente se usan aminas terciarias que pueden reaccionar frente a isocianatos tal como por ejemplo N,N-dimetilaminopropilamina, bis-(dimetilaminopropil)-amina, N,N-dimetilaminopropil-N'-metil-etanolamina, dimetilaminoetoxietanol, bis-(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, N,N-dimetilaminopropildipropanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetil-éter, N,N-dimetilaminopropilurea, N-(2-hidroxi-propil)-imidazol, N-(2-hidroxi-etil)-imidazol, N-(2-aminopropil)-imidazol, 2-((dimetilamino)etil)metilaminopropanol, 1,1'((3-(dimetilamino)propil)imino)bis-2-propanol y/o los productos de reacción descritos en el documento EP-A 0 629 607 de acetoacetato de etilo, polieterpolioles y 1-(dimetilamino)-3-amino-propano así como en particular la sal de amida de ácido de talloil de la N,N-dimetilaminopropilamina.

Preferentemente se usan del 0 % al 5 % en peso, en particular del 0,3 % al 2,0 % en peso de catalizador o bien de combinación de catalizadores, con respecto al componente (A). Otros representantes de catalizadores así como particularidades sobre el modo de acción de los catalizadores se han descrito en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII "Polyurethane", 3ª edición, Carl Hanser Verlag, München / Wien, 1993 en las páginas 104 - 110.

Como agentes expansores e) pueden usarse compuestos generalmente conocidos de acción química o física. Como agente expansor de acción química puede usarse preferentemente agua y eventualmente carbamato, que forma dióxido de carbono mediante reacción con los grupos isocianato. Ejemplos de agentes expansores físicos, es decir aquellos compuestos inertes que se evaporan en las condiciones de reacción, son por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos, preferentemente aquéllos con 4 a 8, de manera especialmente preferente de 4 a 6 y en particular de 5 átomos de carbono, hidrocarburos parcialmente halogenados o éteres, cetonas o acetatos. Sin embargo puede usarse también dióxido de carbono (CO₂), que puede añadirse por ejemplo hasta el límite de su solubilidad químico-física con respecto al menos una de las materias primas. La cantidad de los agentes expansores usados depende de la densidad pretendida de las espumas. Los distintos agentes expansores pueden usarse individualmente o en mezclas discrecionales entre sí.

Como coadyuvantes y/o aditivos f) pueden usarse plastificantes, emulsionantes, colorantes, agentes ignífugos, estabilizadores, cargas, fibras, por ejemplo en forma de tejidos y/o esteras, agentes reguladores de célula, compuestos de superficie activa y/o estabilizadores frente a la degradación oxidativa, térmica o microbiana o frente al envejecimiento.

Como plastificantes y emulsionantes se mencionan, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes con alcoholes monohidroxilados. El componente ácido de tales ésteres puede derivarse

5 por ejemplo de ácido succínico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetra- y/o hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, anhídrido maleico, ácido fumárico y/o ácidos grasos diméricos y/o triméricos, eventualmente en mezcla con ácidos grasos monoméricos. El componente alcohol de tales ésteres puede derivarse por ejemplo de alcoholes alifáticos ramificados y/o no ramificados con 1 a 20 átomos de C, tal como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, los distintos isómeros del alcohol pentílico, alcohol hexílico, alcohol octílico (por ejemplo 2-etil-hexanol), alcohol nonílico, alcohol decílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y/o de alcoholes grasos y de cera que se producen naturalmente o pueden obtenerse mediante hidrogenación de ácidos carboxílicos que se producen naturalmente. Como componente alcohol se tienen en cuenta también compuestos de hidroxilo cicloalifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ciclohexanol y sus homólogos, fenol, cresol, timol, carvacrol, alcohol bencílico y/o feniletanol. Como plastificantes se tienen en cuenta además ésteres de los alcoholes mencionados anteriormente con ácido fosfórico. Eventualmente pueden usarse también ésteres de ácido fosfórico de alcoholes halogenados, tal como por ejemplo fosfato de tricloroetilo. En el último caso puede conseguirse al mismo tiempo con el efecto plastificante un efecto retardante de llama. Lógicamente pueden usarse también ésteres mixtos de los alcoholes y ácidos carboxílicos mencionados anteriormente. En el caso de los plastificantes puede tratarse también de los denominados plastificantes poliméricos, por ejemplo de poliésteres del ácido adípico, sebácico y/o ftálico. Además pueden usarse como plastificantes también ésteres de ácido alquilsulfónico del fenol, por ejemplo éster fenílico de ácido parafinasulfónico.

20 Los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención, mediante el uso de las partículas b) usadas de acuerdo con la invención, presentan en particular un comportamiento de emisión claramente mejorado.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención en piezas de construcción en la construcción de vehículos y aviones y en la industria de la construcción, por ejemplo como cuadros de mando, revestimientos de puertas, bandejas traseras, consolas, apoyabrazos, asientos de coche, reposacabezas, techos interiores o retrovisores de puerta.

25 La invención se explicará en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

Los materiales usados y las abreviaturas tienen el siguiente significado:

- 30 ◦ Polioliol A es una dispersión del 20 % en peso de un sólido, preparado a partir de estireno y acrilonitrilo, en poli(óxido de alquileno) B.
- Polioliol B es un polieterpolioliol y a base de glicerol, óxido de propileno y un bloque terminal de óxido de etileno. El peso molecular asciende a 4800 g/mol.
- Polioliol C es una dispersión del 20 % en peso de un sólido, preparado a partir de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 80:20) e hidrato de hidrazina, en poli(óxido de alquileno) B.
- Polioliol D es una dispersión del 20 % en peso de hollín en polioliol B.
- 35 ◦ Polioliol E es un poliéster a base de ácido adípico, trimetilolpropano y hexanodiol con una funcionalidad promedio de 3 y un peso molecular de 1550 g/mol.
- Polioliol F es un producto de reacción de etilendiamina y 5 equivalentes de óxido de propileno.
- Amina A es una mezcla de isómeros habitual en el comercio de diaminodietiltolueno.
- Amina D es N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina.
- 40 ◦ Amina E es Dabco NE 1070 (CAS [31506-43-1]).
- Amina F es 2-[(2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil)-N-metil-amino]etanol (CAS [83016-70-0]).
- Isocianato A es una mezcla a base de MDI de 4,4'- y 2,4'-MDI y sus homólogos superiores, que se ha modificado con carbodiimida, con un contenido en NCO del 31,7 % en peso y un contenido en uretdionimina del 3,8 % en peso.
- 45 ◦ Isocianato B es un prepolímero constituido por el 84 % en peso de isocianato A y el 16 % en peso de polipropilenglicol (peso molecular de 2000 g/mol) con un contenido en uretdionimina del 11,3 % en peso.
- Isocianato C es una mezcla a base de MDI de 4,4'- y 2,4'-MDI y sus homólogos superiores, que se ha modificado con carbodiimida, con un contenido en NCO del 32,0 % en peso.

Preparación de las espumas libres de poliuretano

50 La preparación de las espumas se realizó en un vaso de papel cónico con 0,66 dm³ de volumen. La temperatura de los dos componentes (componente polioliol y componente isocianato) ascendía a 23 °C. Las relaciones de cantidad indicadas a continuación se ajustaron de modo que la suma de todos los componentes ascendiera a 60 gramos. Se mezclaron en el vaso de cartón en primer lugar los componentes del lado polioliol (componente A) con un agitador Pendraulik, se añadió entonces el isocianato (componente B) y se agitó durante aprox. 10 segundos con 1400 min⁻¹.

55 Como tiempo de inicio se define el momento en el que se vuelve visible una dilatación de volumen de la mezcla. Como tiempo de fraguado se define el momento en el que forma hebras una cerilla puesta en la espuma creciente durante la extracción. Como tiempo de subida se define el momento en el que ya no se observa ningún movimiento relativo de la espuma y el borde del vaso.

ES 2 711 783 T3

Para la determinación de la “densidad aparente libre” se cortó la cima de la espuma en el borde del vaso. Se pesó el peso bruto del vaso relleno con espuma. De esto se resta el peso determinado previamente del vaso vacío. El peso neto se dividió entre el volumen del vaso de 0,66 dm³ y se obtuvo la “densidad aparente libre” en gramo por dm³ o bien kg/m³.

5 **Tabla 1:** Composición de las espumas de poliuretano preparadas y sus propiedades medidas

Componentes\ejemplos	1	Comparación	2	3	4
poliol B [% en peso]	75,11	70,35	77,08	75,05	77,08
poliol E [% en peso]	3,90	5,00	1,00	5,00	1,00
poliol A [% en peso]		18,00			
poliol C [% en peso]	14,57		15,00	15,00	15,00
poliol F [% en peso]	0,97	2,00	1,00		1,00
amina A [% en peso]	0,83	0,95	0,97	0,85	0,97
trietanolamina [% en peso]	0,97		1,00		1,00
dietanolamina [% en peso]				0,4	
poliol D [% en peso]	0,46	0,50	0,50	0,50	0,50
amina E [% en peso]		0,90	0,80	0,80	0,80
amina F [% en peso]		0,20	0,25	0,20	0,25
amina D [% en peso]	0,49				
estabilizador de espuma [% en peso]	0,37			0,1	
agua [% en peso]	2,33	2,10	2,40	2,10	2,40
cantidad total [partes en peso]	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
isocianato C [partes en peso]		41,7	48,2	40,1	
isocianato A [partes en peso]					49,7
isocianato B [partes en peso]	64,3				
número característico	105	95	95	95	95
partículas b) [% en peso] en el componente A	2,9%	0	3,0%	3,0%	3,0%
espuma libre:					
tiempo de inicio [s]	8	14	6		6
tiempo de subida [s]	50	75	49		46
tiempo de fraguado [s]			75		80
densidad aparente libre [kg/m ³]	45	68	42	68	44
densidad aparente de la espuma en el material compuesto [kg/m ³]	120	125	120	140	120
grado de compactación	2,67	1,84	2,86	2,06	2,73
TVOC (DIN 16000-6) [mg/m ³]	0,285	1,853	0,925	1,118	0,96
resistencia a la compresión con un 40 % de compresión según la norma DIN 53577 [kPa]	42	41	43	40	

(continuación)

Componentes\ejemplos	1	Comparación	2	3	4
resistencia a la tracción según la norma DIN 53571 [kPa]	412	300	345	289	

Fabricación de los elementos de material compuesto y medición de las emisiones (TVOC = total volatile organic compounds)

- 5 La fabricación de los cuerpos moldeados se realizó en un molde aluminio que puede cerrarse con una tapa, revestido con una lámina de teflón de la dimensión 200 x 200 x 20 mm a una temperatura de molde de 45 °C, en el que se colocaron las capas de cubierta relevantes en la base o bien se adhirieron con banda adhesiva en los dos lados en la tapa. La temperatura de los dos componentes (componente polioliol y componente isocianato) ascendía a 23 °C. Se mezclaron en un vaso de cartón en primer lugar los componentes del lado polioliol con un agitador
- 10 Pendraulik, se añadió entonces el isocianato y se agitó durante aprox. 10 segundos. Entonces se vertió la mezcla en el molde abierto y se cerró éste, seleccionándose la cantidad de masa fundida que reacciona de modo que se obtuviera como resultado una densidad aparente promedio de la espuma de 120 g/l. Tras aprox. 10 minutos se desmoldó y se almacenaron los elementos de material compuesto durante 24 horas a temperatura ambiente.
- 15 Las probetas, 4 placas en cada caso de (0,2 x 0,2 x 0,04) m³, se fabricaron tal como se ha descrito anteriormente y tras el enfriamiento se empaquetaron en lámina de material compuesto de aluminio. Cada cuatro probetas por calidad se desairearon durante 7 d a TA y aire seco en una cámara de desaireación. El espacio de prueba se acondicionó previamente antes del inicio de la prueba de manera correspondiente a las instrucciones de la prueba (TBeh. = 65 °C, cambio de aire como máximo = 1,8 h-1, TTAup. = 10,4 °C). La cámara de prueba se equipó con las probetas y se cerró. A continuación se inició el programa de medición (TBeh. = 65 °C, cambio de aire = 0,4 h -1, TTAup. = 10,4 °C). Las emisiones se unieron durante 8,35 horas con Tenax, Thermosorb y DNPH y después se
- 20 analizaron por medio de cromatografía de gases.

REIVINDICACIONES

1. Elementos de material compuesto de dos capas de plástico, que están unidas entre sí a través de una capa de núcleo de espuma a base de isocianato, en donde la espuma presenta una densidad aparente según la norma DIN 53420 de 90 - 350 kg/m³ y puede obtenerse a partir de la reacción de los componentes que están constituidos por

5 A) un componente polioli que está constituido por

a) del 0-25 % en peso, preferentemente del 2-8 % en peso con respecto a la cantidad total de los componentes reactivos frente a isocianato del componente A), de polioles y/o poliaminas y/o polihidroxiaminas de cadena corta reactivos frente a isocianato con un peso molecular de 90-350 g/mol, preferentemente de 200-300 g/mol y una funcionalidad de 2 a 6,

10 b) del 0,1-25 % en peso, preferentemente del 1 - 5 % en peso, con respecto a la cantidad total del componente A), de partículas de polihidrazocarbonamida o partículas de poliurea y polihidrazocarbonamida,

c) del 50-90 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes reactivos frente a isocianato del componente A), de polieterpolioles reactivos frente a isocianato y eventualmente poliesterpolioles con pesos equivalentes de 500-5000 g/mol, preferentemente de 900-2200 g/mol y funcionalidades de 2 a 6,

15 d) catalizadores,

e) agentes expansores,

f) eventualmente coadyuvantes y aditivos

y

20 B) un componente isocianato con un contenido de grupos isocianato del 20 % y el 33 % en peso, preferentemente entre el 25 % y el 33 % en peso,

en donde la relación del número de grupos NCO del componente B) con respecto al número de grupos del componente A) que reaccionan con grupos NCO asciende a de 0,7:1 a 1,2:1.

2. Elemento de material compuesto según la reivindicación 1, en el que las capas de plástico están constituidas por un plástico termoplástico eventualmente reticulado posteriormente y eventualmente reforzado con fibras.

25 3. Elemento de material compuesto según la reivindicación 1, en el que las capas de plástico están constituidas por un elastómero eventualmente reticulado posteriormente y eventualmente reforzado con fibras.

4. Procedimiento para la fabricación de los elementos de material compuesto de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 1 de dos capas de plástico que están unidas entre sí a través de una capa de núcleo de espuma a base de isocianato, en donde las dos capas de plástico se adhieren en una etapa entre sí a través de una mezcla reactiva que está constituida por un componente polioli A) y un componente isocianato B), que reaccionan para dar una espuma con una densidad aparente según la norma DIN 53420 de 90 - 350 kg/m³, introduciéndose las capas de plástico en un molde y antes y/o tras cerrar el molde se inyecta la mezcla reactiva del componente isocianato B) y del componente polioli A) entre las dos capas de plástico, **caracterizado por que** la mezcla reactiva está constituida por los siguientes componentes:

35 A) un componente polioli que está constituido por

a) del 0-25 % en peso, preferentemente del 2-8 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes reactivos frente a isocianato del componente A), de polioles y/o poliaminas y/o polihidroxiaminas de cadena corta reactivos frente a isocianato con un peso molecular de 100-350 g/mol, preferentemente de 200-300 g/mol y una funcionalidad de 2 a 6,

40 b) del 0,1-25 % en peso, preferentemente del 1 - 5 % en peso, con respecto a la cantidad total del componente A) de partículas de polihidrazocarbonamida o partículas de poliurea y polihidrazocarbonamida

c) del 50-90 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes reactivos frente a isocianato del componente A), de polieterpolioles reactivos frente a isocianato y eventualmente poliesterpolioles con pesos equivalentes de 500-5000 g/mol, preferentemente de 900-2200 g/mol y funcionalidades de 2 a 6,

45 d) catalizadores,

e) agentes expansores,

f) coadyuvantes y aditivos

B) y un componente isocianato con un contenido en grupos isocianato del 20 % al 33 % en peso, preferentemente del 25 % al 33 % en peso,

50 en donde la relación del número de grupos NCO del componente B) con respecto al número de grupos del componente A) que reaccionan con grupos NCO asciende a de 0,7:1 a 1,2:1.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la espuma se compacta durante la realización del procedimiento hasta obtener al menos el 150 % de la densidad aparente que ésta obtendría en el caso de formación de espuma libre.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la espuma presenta tras la realización del procedimiento una resistencia a la compresión de 20-200 kPa, preferentemente de 20-80 kPa (ISO 3386-1-98).
 7. Uso de los elementos de material compuesto según la reivindicación 1 en piezas de construcción en la construcción de vehículos y aviones y en la industria de la construcción, por ejemplo como cuadros de mando, revestimientos de puertas, bandejas traseras, consolas, apoyabrazos, asientos de coche, reposacabezas, techos interiores o retrovisores de puerta.
- 5