

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 980**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/72** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2013 PCT/US2013/046727**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011375**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2013 E 13733205 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2867268**

54 Título: **Método de fabricación de materiales compuestos de espuma de poliuretano de piel**

30 Prioridad:

**27.06.2012 IT MI20121126**

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

**24.04.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**CAVALCA, SARA y  
FREGNI, SABRINA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 755 980 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de materiales compuestos de espuma de poliuretano de piel

La presente invención se refiere a un método de fabricación de materiales compuestos de piel que contienen una capa de espuma de poliuretano.

5 Ciertas piezas interiores para automóviles, tales como los tableros de instrumentos, se fabrican con una piel decorativa exterior respaldada con una capa de espuma de poliuretano semiflexible. El material de piel es bastante frecuentemente un poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado. El PVC plastificado ofrece ventajas muy significativas con respecto a otros materiales, cuando se usa como el material de piel. El PVC plastificado produce un acabado superficial mate con retención superior de grano a un coste aceptable.

10 En estos materiales compuestos, la piel de PVC se une directamente a una capa de espuma de poliuretano, sin uso de una capa adhesiva intermedia. La espuma de poliuretano se forma aplicando precursores reactivos a la piel de PVC, normalmente en un molde. Estos precursores reaccionan y se expanden para formar la capa de espuma de poliuretano, y en el proceso la espuma de poliuretano forma una unión adhesiva con la piel.

15 Debido a que la duración útil de un automóvil se puede prolongar durante 10 años o más, esta unión entre la piel de PVC y la capa de espuma de poliuretano debe ser fuerte y permanecer fuerte durante un tiempo prolongado. La fuerte unión debe persistir aún cuando la pieza se someta a extremos de temperatura, que incluyen grandes oscilaciones en la temperatura durante cortos periodos de tiempo. Además, la unión necesita persistir a medida que envejece la piel de PVC. Las pieles de PVC usadas en estas aplicaciones están muy plastificadas, y el plastificante tiende a migrar de la piel con el tiempo, a la atmósfera y/o a la capa de espuma de poliuretano. La pérdida de plastificante puede conducir a encogimiento u otros cambios dimensionales en la piel, que a su vez puede plantear exigencias adicionales a la unión adhesiva.

20 Los recientes avances en el diseño están planteando importantes exigencias al rendimiento de la piel de PVC. Existe una tendencia hacia el uso de colores más claros. Los materiales de color más claro son mucho más susceptibles a cambios de color a medida que envejece el PVC, tendiendo a volverse más oscuros, más amarillos, y más rojos. Otra tendencia importante es hacia los denominados airbags "sin costura". Los airbags se sitúan normalmente debajo de los componentes de moldura interior del automóvil y estalla a través de los componentes cuando se despliega. Se debilita la piel de PVC, o se rompe, alrededor del airbag de manera que se desgarran fácilmente el material de PVC cuando se despliega el airbag y no inhibe la expansión completa de la bolsa. Originalmente, esta rotura apareció sobre el lado exterior de la piel, pero diseños más recientes mueven la rotura hacia el lado interior de la piel, por lo que no es visible. Sin embargo, las líneas de rotura llegan a ser frecuentemente visibles a medida que envejece el PVC. Esto es un problema estético significativo.

25 El documento de patente EP490145 desvela un elemento de material compuesto que comprende una capa superior fabricada de una mezcla de polímeros que contiene PVC y una espuma de poliuretano semirrígida o rígida, en donde la capa superior y/o la espuma de poliuretano contienen unidades de un poliéster  $\alpha,\beta$ -olefínicamente insaturado que tiene un factor de peso molecular por doble enlace de desde 150 hasta 3000.

30 Se necesitaron nuevas calidades de resinas de PVC para adaptar los colores más claros y diseños de airbag sin costura. Las nuevas resinas tienden a ser de peso molecular más bajo y más fuertemente plastificadas. El mayor nivel de plastificación puede dificultar en particular la obtención de la adhesión necesaria a la capa de espuma de poliuretano.

35 Se puede evaluar la adhesión entre la piel de PVC y el poliuretano usando un ensayo de pelado a 90° tal como el método de pelado PV2034. El modo de fallo es importante en este ensayo. El fallo adhesivo, indicado por una clara separación de la piel de la capa de espuma, indica adhesión muy mala y es inaceptable. El modo de fallo necesario es el fallo cohesivo. El fallo cohesivo se indica por un delgado residuo de espuma que queda unido a la piel de PVC pelada. El fallo cohesivo indica que se había formado una unión satisfactoria entre la espuma y la piel, y también que la propia capa de espuma no es excesivamente friable. Es difícil obtener el modo de fallo deseado usando formulaciones convencionales de espuma de poliuretano semiflexible, especialmente con las pieles de PVC más altamente plastificadas que han entrado en uso más frecuente en estas aplicaciones.

Se desea un método para proporcionar mejor adhesión de espuma a la capa de piel, que no afecte adversamente las propiedades de la espuma.

40 La presente invención es, en un aspecto, un método de formación de un material compuesto de piel que comprende formar una capa de una mezcla de reacción de formación de poliuretano contra una capa de piel, y luego curar la mezcla de reacción para formar una capa de poliuretano que se adhiere a la piel, en donde la mezcla de reacción formadora de poliuretano comprende

a) uno o más polioles;

45 b) uno o más poliisocianatos orgánicos;

c) al menos un agente de soplado;

d) al menos un catalizador para la reacción de grupos isocianato hacia grupos hidroxilo;

en donde el componente a) incluye al menos un poliéster polioliol, y/o el componente b) incluye al menos un prepolímero terminado en isocianato que es un producto de reacción de un poliéster polioliol con un exceso de uno o más poliisocianatos, y además en donde el poliéster polioliol en el componente a) y/o presente en un prepolímero terminado en isocianato incluido dentro del componente b) constituye desde 0,5 hasta 7 % del peso combinado de los componentes a) y b);

y además en donde el componente a) contiene desde 0,01 hasta 1 % en peso de un ácido de Bronsted que tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 400 seleccionado de uno o más de ácido fórmico, ácido acético, un ácido alcanico que tiene tres a 3 ocho átomos de carbono, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico y un ácido alquilbencenosulfónico en que el grupo alquilo contiene 1 a 20 átomos de carbono, basado en el peso combinado de los polioles y el ácido de Bronsted.

Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que la presencia de una pequeña cantidad de ácido de Bronsted junto con una pequeña cantidad de poliéster polioles conduce a una mejora muy significativa en la adhesión al material de piel. Este resultado se obtiene incluso cuando la piel es un material de piel de PVC muy altamente plastificado que frecuentemente no se adhiere bien a una capa convencional de espuma de poliuretano. La adhesión mejorada depende de la presencia de tanto el poliéster polioliol como el ácido de Bronsted, ya que la ausencia de cualquiera conduce a adhesión significativamente peor. Incluso es más sorprendente que, a pesar de la presencia del ácido, que se podría esperar que interfiriera con la actividad de los catalizadores de amina en la formulación, la mezcla de reacción se curara eficientemente durante una variedad de niveles de catalizador de amina. Por tanto, no se cree que la adhesión mejorada sea atribuible a un efecto catalítico.

La invención también es un material compuesto de piel fabricado según el proceso anterior de la invención.

La figura es un diagrama de un molde de ensayo usado en los diversos ejemplos.

El material compuesto se fabrica formando una capa de la mezcla de reacción formadora de poliuretano contra la capa de piel, y luego curando la mezcla de reacción para formar una capa de poliuretano que se adhiere a la piel. En realizaciones preferidas, el material compuesto incluye además un sustrato, en cuyo caso la mezcla de reacción formadora de poliuretano se forma en una capa entre la piel y el sustrato, y se cura para formar una capa de poliuretano intermedia entre la piel y el sustrato y que se adhiere a ambos. Es frecuentemente conveniente realizar esta operación en un molde. Por ejemplo, la piel se puede situar en una mitad de molde, y la mezcla de reacción formadora de poliuretano se introduce encima de la piel. El sustrato se sitúa en el molde, dejando un hueco correspondiente al espesor deseado del poliuretano curado, y la mezcla de reacción formadora de poliuretano se cura entonces en el molde entre la piel y el sustrato. La mezcla de reacción se expande a medida que se cura para llenar el espacio entre la piel y el sustrato. La reacción formadora de poliuretano es exotérmica; por tanto, puede no ser necesario aplicar calor para promover el curado, aunque está dentro del alcance de invención hacerlo. No se debe permitir que la temperatura supere la temperatura de fusión de la piel, y no debe ser tan alta que se funda, degrade o distorsione el sustrato. El curado en el molde continúa hasta que se forma una unión adhesiva entre la piel, la capa de poliuretano y el sustrato, cuya unión es lo suficientemente fuerte para permitir que el material compuesto sea desmoldeado sin daño permanente.

El espesor de piel normalmente es desde 0,25 hasta 6 mm, más normalmente desde 0,5 hasta 2 mm. La piel se puede formar en cualquier modo adecuado, que incluye diversos métodos de extrusión y colada, pero un método preferido para la fabricación de la piel es un método de moldeo por inmersión o sinterizado rotacional. La piel puede incluir diversas características superficiales tales como grano u otra texturización superficial, tal como para simular el aspecto de la piel natural. En ciertas realizaciones, la piel contiene áreas debilitadas tales como líneas de rotura, que permiten que la piel se divida a lo largo de líneas predeterminadas cuando se somete a ciertas fuerzas aplicadas, tales como el despliegue de un airbag. Dichas líneas de rotura pueden estar presentes sobre la superficie expuesta y/o interna de la piel.

La piel se fabrica preferiblemente de al menos un polímero termoplástico plastificado. El polímero termoplástico puede ser, por ejemplo, un polímero o copolímero de cloruro de vinilo; un polímero de copolímero de cloruro de vinilideno, una poliolefina tal como polietileno, polipropileno, un poliuretano termoplástico, y similares. Los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo son las películas termoplásticas preferidas.

El plastificante es un disolvente para el polímero termoplástico, preferiblemente uno que tiene una temperatura de ebullición de al menos 150 °C, más preferiblemente al menos 200 °C, y que tiene una baja presión de vapor a temperaturas de 100 °C e inferiores. El plastificante tiene preferiblemente un peso molecular de al menos 100, preferiblemente al menos 200, más preferiblemente al menos 250, y puede tener un peso molecular de nada menos que 4000, pero más normalmente no superior a aproximadamente 1500.

Entre los plastificantes adecuados están diversos compuestos de éster carboxílico tales como ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisononilo, ftalato de bis(n-butilo), ftalato de butilbencilo, ftalato de diisodocilo, ftalato de dietilo,

ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-hexilo, trimelitato de trimetilo, trimelitato de tri-(2-etilhexilo), trimelitato de tri-(n-octil,n-decilo), trimelitato de tri-(heptil,nonilo), trimelitato de n-octilo, adipato de bis(2-etilhexilo), adipato de dimetilo, adipato de monometilo, adipato de dioctilo, sebacato de dibutilo, maleato de dibutilo, maleato de diisobutilo, diversos ésteres de benzoato, diversos aceites vegetales, y aceites vegetales modificados (tales como aceites vegetales epoxidados, diversas sulfonamidas tales como n-etil-toluenosulfonamida, n-(2-hidroxiopropil)bencenosulfonamida, N-(n-butil)bencenosulfonamida (DOA) y similares, diversos ésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo y fosfato de tributilo, ésteres de glicol tales como dihexanoato de trietilenglicol y diheptanoato de tetraetilenglicol y similares, polímeros de polibuteno, diversos monoglicéridos acetilados, citratos de alquilo tales como citrato de trietilo, trietilcitrato de acetilo, citrato de tributilo, citrato de triocilo, triocilcitrato de acetilo, trihexilcitrato de acetilo, trihexilcitrato de butirilo y similares; éster fenílico de ácido alquilsulfónico, diésteres de 1,2-ciclohexanodicarboxilato tales como éster de 1,2-ciclohexanodiisononilo, y similares.

Las proporciones del polímero termoplástico y el plastificante en la capa de piel se seleccionan para proporcionar las propiedades físicas requeridas (en particular la flexibilidad) a la piel. El plastificante puede constituir, por ejemplo, desde 10 hasta 50 % del peso combinado del polímero termoplástico y plastificante. La invención es particularmente adecuada para su uso con materiales de piel que tienen niveles de plastificante altos tales como, por ejemplo, desde 20 hasta 50 %, especialmente 25 hasta 45 % en peso de plastificante, basado en el peso combinado de plastificante y polímero termoplástico.

Una capa de piel especialmente preferida es un polímero o copolímero de cloruro de vinilo que contiene desde 20 hasta 50 %, especialmente 25 hasta 45 % en peso de plastificante, basado en el peso combinado de plastificante y polímero termoplástico.

La piel puede contener pequeñas cantidades de otros materiales que pueden ser útiles. Entre estos están diversos colorantes, que pueden ser pigmentos sólidos y/o diversos tipos de colorantes. La piel puede contener uno o más estabilizadores, cargas, conservantes, biocidas, bloqueantes de UV, ignifugantes, y similares.

El sustrato, si está presente, se puede preparar de una amplia variedad de sustancias, tales como una resina de ingeniería termoplástica o termoestable, madera, metal, cerámica, u otro material que cumpla los requisitos de uso previsto para el material compuesto. El sustrato necesita ser capaz de resistir las condiciones de la reacción formadora de poliuretano. La función del sustrato en la mayoría de los casos es proporcionar rigidez, fijar las dimensiones generales y forma del material compuesto, y proporcionar puntos de unión a otros miembros o auxiliares.

La capa de poliuretano se adhiere a la capa de piel y, si se usa un sustrato, se interpone entre y se adhiere a la capa de piel y el sustrato. La capa de poliuretano puede tener un espesor, por ejemplo, desde tan solo aproximadamente 0,5 mm hasta 25 mm o más. Un espesor preferido es 1 a 12 mm y un espesor todavía más preferido es 3 a 8 mm. La capa de poliuretano puede ser celular o no celular, y así puede tener una densidad aparente de tan solo aproximadamente 24 kg/m<sup>3</sup> a tanto como aproximadamente 1200 kg/m<sup>3</sup>.

La capa de espuma de poliuretano se produce curando una mezcla de reacción formadora de poliuretano. La mezcla de reacción formadora de poliuretano incluye a) uno o más poliols, b) uno o más poliisocianatos, c) al menos un agente de soplado y d) al menos un catalizador para la reacción de grupos isocianato hacia grupos hidroxilo.

Un poliéster polioliol constituye desde 0,25 hasta 7 % del peso combinado de los componentes a) y b). Una cantidad preferida es 0,5 a 5 % y una cantidad más preferida es 1 a 5 %. Se puede hacer reaccionar previamente el poliéster polioliol con un exceso de un poliisocianato para formar un prepolímero terminado en isocianato que, a su vez, forma todo o parte del componente b). Alternativamente, el poliéster polioliol puede formar una porción de componente a). Es posible añadir una porción del poliéster polioliol como parte del componente a) y otra porción del poliéster polioliol en la forma de un prepolímero que forma todo o parte del componente b).

El poliéster polioliol contiene múltiples grupos éster por molécula y tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo por molécula. Puede contener hasta 6 grupos hidroxilo por molécula, pero normalmente contendrá hasta aproximadamente 3 grupos hidroxilo por molécula. El peso equivalente de hidroxilo puede variar desde aproximadamente 75 hasta 3000. Un peso equivalente de hidroxilo preferido es 350 a 1500.

Los poliéster poliols adecuados incluyen productos de reacción de poliols, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico. Los ácidos o anhídridos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y se pueden sustituir, tal como con átomos de halógeno. Los ácidos policarboxílicos pueden estar insaturados. Los ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Los poliols usados en la fabricación de los poliéster poliols tienen preferiblemente un peso equivalente de 150 o menos e incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilopropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiletano, pentaeritrol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y similares. Son útiles los poliols de policaprolactona.

El poliéster polioliol tiene un bajo índice de acidez (normalmente inferior a 10, más preferiblemente inferior a 1) que indica la casi ausencia o ausencia total de grupos terminales ácido y no se cuenta como ninguna parte del ácido de Bronsted.

5 Se prefieren los poliésteres alifáticos que tienen una funcionalidad hidroxilo de al menos 2,0 y un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 350 a 1500. Estos poliésteres alifáticos son preferiblemente un producto de reacción de un ácido dicarboxílico alifático (o cloruro de ácido o diéster correspondiente) con al menos un polioliol que tiene al menos 2 grupos hidroxilo y un peso equivalente de hidroxilo de 150 o menos, y preferiblemente están ramificados debido al uso de al menos un polioliol trifuncional o de funcionalidad superior y/o un diol que tiene grupos laterales alquilo (tales como neopentilglicol) como material de partida para el poliéster alifático.

10 El componente a) incluye uno o más polioliol que no contienen grupos éster. Los ejemplos de polioliol adecuados incluyen polímeros hidroxil-funcionales de polibutadieno, poliolioléteres, así como compuestos de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, ciclohexanodimetanol, trietanolamina, tri(isopropanol)amina, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, dietanolamina, diisopropanolamina, monoetanolamina y monoisopropanolamina.

15 El componente a) incluye preferiblemente al menos un poliolioléter. Los poliolioléteres incluyen, por ejemplo, polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno, copolímeros de bloque y/o al azar de los mismos, y similares. Son de particular interés los homopolímeros de poli(óxido de propileno), copolímeros al azar de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de oxietileno es, por ejemplo, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 % en peso, polímeros de poli(óxido de propileno) terminados en óxido de etileno que contienen desde 70 hasta 100 % de grupos hidroxilo primarios, y copolímeros al azar terminados en óxido de etileno de óxido de propileno y óxido de etileno en los que el contenido de oxietileno es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 % en peso. Los poliolioléteres pueden contener bajas cantidades de insaturación terminal (por ejemplo, inferior a 0,02 meq/g o inferior a 0,01 meq/g), tales como los fabricados usando los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) como se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 y 5.627.120. También se pueden usar polioliol de polímero de diversos tipos. Los polioliol de polímero incluyen dispersiones de partículas de polímero, tales como partículas de polímero de poliurea, poliuretano-urea, poliestireno, poliacrilonitrilo y poliestireno-co-acrilonitrilo, en un polioliol, normalmente un poliolioléter. Los polioliol de polímero adecuados se describen en las patentes de EE.UU. N° 4.581.418 y 4.574.137.

20 La mezcla de reacción incluye preferiblemente al menos un poliolioléter de alta funcionalidad que tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 4, más preferiblemente al menos 6. Este polioliol tiene preferiblemente un peso equivalente de hidroxilo de 80 a 500, más preferiblemente 80 a 250. Este poliolioléter de alta funcionalidad puede estar presente como el único polioliol (distinto del poliéster polioliol), pero más normalmente este poliolioléter de alta funcionalidad estará presente en mezcla con uno o más polioliol adicionales. Las mezclas de polioliol de interés incluyen, por ejemplo:

40 1) una mezcla del poliolioléter de alta funcionalidad con al menos un polioliol o aminoalcohol de peso equivalente bajo que carece de grupos éster y tiene un peso equivalente por grupo isocianato de hasta aproximadamente 125, más preferiblemente hasta 75, y una funcionalidad de 2 a 4, preferiblemente 3 a 4. El polioliol de peso equivalente bajo puede ser, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, trietanolamina o sus propoxilatos;

45 2) una mezcla del poliolioléter de alta funcionalidad con uno o más polioliol de peso equivalente alto, careciendo el polioliol de peso equivalente alto de grupos éster y que tiene una funcionalidad de 2 a 3 y un peso equivalente de al menos 250, más preferiblemente al menos 350, hasta 3000, preferiblemente hasta 2200. El polioliol de peso equivalente alto es preferiblemente uno o más poliolioléteres. Este poliolioléter es lo más preferiblemente un polímero o copolímero de óxido de propileno.

3) una mezcla del poliolioléter de alta funcionalidad, un polioliol de peso equivalente bajo como se describe en 1) y un polioliol de peso equivalente alto como se describe en 2).

50 El componente a) contiene desde 0,01 hasta 1 % en peso de un ácido de Bronsted que tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 400, basado en el peso combinado de los polioliol y el ácido de Bronsted. Una cantidad preferida es desde 0,02 hasta 0,3 % en peso, en la misma base.

El ácido de Bronsted contiene al menos un hidrógeno de ácido. Preferiblemente, el ácido de Bronsted incluye al menos un hidrógeno de ácido que tiene un pKa de 5,5 o menos a 25 °C. El ácido de Bronsted puede tener múltiples hidrógenos ácidos que tienen cada uno un pKa asociado; en dicho caso, solo uno de estos necesita tener un pKa de 5,5 o menos.

55 El ácido de Bronsted se selecciona de uno o más de ácido fórmico, ácido acético, ácidos alcanóicos que tienen tres a ocho, preferiblemente hasta cuatro átomos de carbono; ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico y ácidos alquilbencenosulfónicos en los que el grupo alquilo contiene 1 a 20 átomos de carbono.

El componente b) es uno o más poliisocianatos orgánicos. El (Los) compuesto(s) de isocianato orgánico contienen un promedio de al menos 1,5 y preferiblemente al menos 2,0 grupos isocianato por molécula. El (Los) poliisocianato(s) puede(n) contener un promedio hasta 8 grupos isocianato por molécula, pero normalmente no contiene(n) más de aproximadamente 4 grupos isocianato por molécula en promedio. El poliisocianato orgánico puede tener un peso equivalente de isocianato de tan solo aproximadamente 85 y de tanto como aproximadamente 2000. La funcionalidad y el peso equivalente de isocianato de los compuestos de isocianato se selecciona en cualquier caso junto con el índice de isocianato y el equivalente y la funcionalidad de los compuestos reactivos de isocianato (incluyendo cualquier agua que pueda estar presente) de forma que el peso molecular entre las reticulaciones sea como se ha descrito antes.

Los grupos isocianato se pueden unir a átomos de carbono aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Los ejemplos de compuestos de isocianato adecuados incluyen *m*-fenilendiisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotoluenodiisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4"-trifenilmetanotriisocianato, un polimetileno-poliisocianato (PMDI), tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Preferiblemente, el compuesto de poliisocianato es difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, PMDI, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, o mezclas de cualesquiera dos o más de los mismos. El difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato y mezclas de los mismos se denominan genéricamente MDI, y se pueden usar todos. El tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato y sus mezclas se denominan genéricamente TDI, y se pueden usar todos.

Se puede modificar cualquiera de los isocianatos anteriores para incluir uretano, urea, biuret, carbodiimida, alofanato, uretonimina, isocianurato, amida o enlaces similares. Los ejemplos de isocianatos modificados de estos tipos incluyen diversos prepolímeros que contienen grupo uretano y/o grupo urea, los denominados productos "MDI líquidos", y similares. Un prepolímero que contiene grupos uretano incluye o consiste en un producto de reacción del poliéster polioliol y un poliisocianato orgánico.

La cantidad de poliisocianato, en general, se define por el "índice de isocianato", que es 100 veces la relación entre grupos isocianato y grupos reactivos de isocianato en la mezcla de reacción. El índice de isocianato puede ser de tan solo 75, pero preferiblemente es al menos 95 y más preferiblemente al menos 100. El índice de isocianato no es preferiblemente superior a 1,5 y más preferiblemente no es superior a 1,25.

El agente de soplado (componente c)) puede ser un tipo físico (endotérmico) tal como un hidrocarburo, hidrofluorocarbono, fluorocarbono, fluoroclorocarbono, hidrofluoroclorocarbono, dialquil éter, u otro compuesto orgánico de bajo punto de ebullición que no sea reactivo con grupos isocianato. El agente de soplado también puede ser un tipo reactivo tal como un carbamato o, preferiblemente agua. Se prefiere agua o una mezcla de agua y un agente de soplado físico. La cantidad de agente de soplado se selecciona para proporcionar la cantidad deseada de expansión. Preferiblemente, se incluye agente de soplado suficiente para producir una densidad de espuma de 24 a 750 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente desde 80 hasta 500 kg/m<sup>3</sup>.

La mezcla de reacción formadora de poliuretano contiene d) uno o más catalizadores para la reacción de grupos isocianato hacia grupos reactivos con isocianatos. Entre los catalizadores útiles se incluyen diversos compuestos de amina terciaria, diversos compuestos de estaño, y otros de catalizadores metálicos de poliuretano, que incluye los descritos, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4390645. Un tipo preferido de catalizador es un denominado catalizador "reactivo" de amina que contiene al menos un grupo amino terciario y al menos un grupo reactivo con isocianatos, normalmente un grupo hidroxilo, amino primario o amino secundario. Los catalizadores de este tipo reaccionan en la estructura de polímero a medida que se cura la mezcla de reacción. Los ejemplos de catalizadores reactivos de amina incluyen 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]bis-2-propanol, N-1-[2-[2[(dimetilamino)etoxi]etil]-N-1-metil-1,3-propanodiamina, 2-[[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]metilamino]etanol y N-3-[3-(dimetilamino)propil]-N-1,N-1-dimetil-1,3-propanodiamina, y similares. La mezcla de reacción carece preferiblemente sustancialmente de materiales catalíticos que catalicen fuertemente la trimerización de grupos isocianato para formar grupos isocianurato.

La mezcla de reacción puede contener uno o más componentes opcionales, además de los descritos anteriormente. Entre dichos componentes opcionales están una o más poliaminas tales como poliéteres terminados en amina, toluenodiamina, fenilendiamina, difenilmetanodiamina, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano y 2,4-diamino-3,5-dietiltoluenodietiltolueno, etilendiamina y similares.

La mezcla de reacción puede contener uno o más tensioactivos (particularmente si el poliuretano va a ser celular). Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen sales de metal alcalino y de amina de ácidos grasos; sales de metal alcalino y de amina de ácidos sulfónicos; polímeros o copolímeros de siloxano-oxialquileo y otros organopolisiloxanos; alquilfenoles oxietilados; alcoholes grasos oxietilados tales como Tergitol 15-S-9 de The Dow Chemical Company; aceites de parafina; ésteres de ácido ricinoleico; aceite de garanza; aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; dimetilpolisiloxanos y acrilatos oligoméricos con grupos laterales de polioxialquileo y fluoroalcano. Estos tensioactivos, en general, se usan en cantidades de 0,01 a 2 partes en peso basadas en 100

partes en peso de los polioles. Los tensioactivos de organosilicona son tipos generalmente preferidos.

La mezcla de reacción puede contener además otros componentes opcionales tales como, por ejemplo, uno o más agentes de soplado físicos, una o más cargas, uno o más colorantes, uno o más agentes de refuerzo, antioxidantes, absorbentes de UV, ignifugantes, biocidas, y similares.

- 5 En algunas realizaciones, el poliuretano tiene un peso molecular calculado por reticulación de no más de 1250 como se calcula por la fórmula

$$MW_{xl} = \frac{A + B}{\frac{A(C-2)}{CD} + \frac{B(F-2)}{EFG} + \frac{B(F-1)(1-\frac{1}{E})}{(E+1)G}}$$

en donde

- 10 A es el peso combinado, en gramos, de todos los materiales reactivos con isocianatos que contienen al menos 2 grupos reactivos con isocianatos/molécula (incluyendo cualquier agua) proporcionados a la mezcla de reacción;

B es el peso combinado, en gramos, de todos los compuestos de isocianato proporcionados a la mezcla de reacción;

C es la funcionalidad promedio de todos los compuestos reactivos con isocianatos proporcionados a la mezcla de reacción que contienen al menos 2 grupos reactivos con isocianatos/molécula (incluyendo cualquier agua);

- 15 D es el peso equivalente promedio en gramos por grupo hidroxilo de todos los compuestos reactivos con isocianatos proporcionados a la mezcla de reacción que contienen al menos 2 grupos reactivos con isocianatos/molécula (incluyendo cualquier agua);

- 20 E es el índice de isocianato, calculado como el número de equivalentes de grupos isocianato proporcionados a la mezcla de reacción dividido entre el número de equivalentes de grupos reactivos con isocianatos proporcionados a la mezcla de reacción;

F es la funcionalidad promedio de todos los compuestos de isocianato proporcionados a la mezcla de reacción; y

G es el peso equivalente promedio en gramos por grupo isocianato de todos los compuestos de isocianato proporcionados a la mezcla de reacción.

- 25 Cuando el peso molecular por reticulación es 1250 o inferior, la piel rinde mejor en varios aspectos. Retiene su color original mejor en los ensayos de envejecimiento acelerado. La adhesión a la capa de poliuretano es frecuentemente significativamente mejorada después del envejecimiento acelerado. La piel es menos propensa al encogimiento y otra pérdida de propiedad física con el tiempo. Además, las líneas de rotura sobre la parte inferior de la piel (tales como para los denominados diseños de airbag sin costuras) tienden a ser invisibles durante más tiempo cuando el poliuretano tiene un peso molecular más alto entre las reticulaciones.

- 30 Los materiales compuestos de la invención son útiles en una variedad de aplicaciones vehiculares y de construcción. Debido a que la capa de piel es principalmente de función decorativa, los materiales compuestos son especialmente útiles como miembros de moldura o decorativos. En aplicaciones vehiculares, los materiales compuestos de la invención se pueden usar, por ejemplo, como tableros de instrumentos; paneles interiores para las puertas; bandejas traseras, volantes, cubiertas de la consola, y similares.

- 35 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1 y Muestras comparativas A - C

- 40 Se fabrican materiales compuestos de espuma de poliuretano de piel en un molde de etapas como se muestra en la Figura 1. El molde de etapas tiene 140 cm de longitud, 20 cm de anchura y tiene un espesor que varía desde 3 hasta 20 mm. Las pieles de PVC se producen usando un PVC de bajo peso molecular de color claro, altamente plastificado (25-45 %), diseñado para tableros de instrumentos para airbag sin costuras. Se introducen secciones de piel de 10 X 15 cm en las áreas A, B, H y I del molde (véase la Fig. 1). Se introduce una mezcla de reacción formadora de poliuretano en el molde en la zona de vertido situada en la sección E del molde.

- 45 En cada uno del Ejemplo 1 y las Muestras comparativas A - C, la mezcla de reacción formadora de poliuretano tiene la formulación indicada en la Tabla 1. La formulación de Ejemplo 1 contiene tanto poliéster polioliol como ácido (ácido fórmico). La Muestra comparativa A no contiene ni el poliéster ni el ácido. La Muestra comparativa B contiene el poliéster solo, y la Muestra comparativa C contiene el ácido solo.

La mezcla de reacción se formula en polioliol y componentes de isocianato como se indica en la Tabla 1. Estos

componentes se mezclan a 25 °C a un índice de 105 y se vierten inmediatamente en el molde. El molde se precalienta hasta 50 °C. El tiempo de desmoldeo es 180 segundos. La espuma de poliuretano curada tiene una densidad de aproximadamente 145 kg/m<sup>3</sup>.

- 5 Inmediatamente después del desmoldeo, se arrancan las pieles de PVC del laminado a un ángulo de 90°. Se examina la superficie de la capa de piel expuesta para evaluar el modo de fallo. Se estima el porcentaje de área de piel total al que ocurre el fallo cohesivo deseado (como se indica por la presencia de una pequeña capa de espuma sobre la superficie de piel). Los resultados son como se indican en la Tabla 2.

**Tabla 1**

<b>Componente de polioliol</b>				
Ingrediente	Partes en peso			
	Muestra comp. A	Muestra comp. B	Muestra comp. C	Ej. 1
Peso equivalente de 2040, poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno nominalmente trifuncional	40	40	40	40
Peso equivalente de 1902, poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno nominalmente trifuncional	40,2	37,2	40,12	37,12
Peso equivalente de 1675, polioliol alto en óxido de etileno nominalmente trifuncional	2	2	2	2
Peso equivalente de 200, copolímero al azar de óxido de propileno/óxido de etileno iniciado con sacarosa-glicerina	10	10	10	10
Mezcla de catalizador de amina reactiva	1,1	1,1	1,1	1,1
Tensioactivo de silicona	0,5	0,5	0,5	0,5
Glicerina	0,5	0,5	0,5	0,5
Antioxidante	0,2	0,2	0,2	0,2
Agua	2,5	2,5	2,5	2,5
Peso molecular de 2100, poliéster polioliol basado en ácido adipico con funcionalidad 2,5	0	3	0	3
Ácido fórmico	0	0	0,08	0,08
<b>Componente de poliisocianato</b>				
Mezcla de MDI modificado con uretonimina, MDI polimérico y prepolímero de MDI.	Hasta índice 105	Hasta índice 105	Hasta índice 105	Hasta índice 105

10

**Tabla 2**

Ensayo	Muestra comp. A*	Muestra comp. B*	Muestra comp. C*	Ej. 1
Poliéster polioliol, pbw en polioliol	0	3	0	3
Ácido fórmico, pbw en polioliol	0	0	0,08	0,08
Fallo de cohesión, área A	0	13	4	100
Fallo de cohesión, área B	0	78	4	100
Fallo de cohesión, área H	0	87	0	100
Fallo de cohesión, área I	0	55	1	100
Fallo de cohesión, promedio	0	58	1,8	100

Como indican los datos en la Tabla 2, el poliéster por sí mismo (Muestra comp. B) proporciona cierta mejora en la adhesión. El ácido fórmico por sí mismo (Muestra comp. C) no tiene esencialmente beneficio. Sin embargo, cuando están presentes tanto el poliéster polioliol como el ácido fórmico, se obtiene adhesión excelente en todas las áreas del material compuesto de piel, incluyendo las áreas A y I, que están más lejos de la zona de vertido y normalmente serían las más susceptibles a la mala adhesión.

15

**Ejemplos 2-4 y Muestra comparativa D**

Se fabrican los Ejemplos 2-4 de espuma de poliuretano de piel y la Muestra comparativa D y se ensayan en el

mismo modo general que se describe para el Ejemplo 1, usando las formulaciones de espuma de poliuretano descritas en la Tabla 3. En este caso, el poliéster polioliol se incorpora en un prepolímero que constituye parte del componente de poliisocianato. La piel de PVC en este caso es un grado de bajo peso molecular, altamente (25-45 %) plastificado, diseñada para tableros de instrumentos de airbag sin costuras. Los resultados son como se indica en la Tabla 4.

5

**Tabla 3**

<b>Componente de polioliol</b>				
Ingrediente	Partes en peso			
	Muestra comp. D	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Peso equivalente de 2040, poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno nominalmente trifuncional	41,6	41,6	41,6	41,6
Peso equivalente de 1902, poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno nominalmente trifuncional	41,7	41,62	41,6	41,6
Peso equivalente de 1675, polioliol alto en óxido de etileno nominalmente trifuncional	2	2	2	2
Peso equivalente de 125 de polioliol iniciado con amina	10	10	10	10
Mezcla de catalizador de amina reactiva	0,5	0,5	0,5	0,5
Tensioactivo de silicona	0,5	0,5	0,5	0,5
Glicerina	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	3	3	3	3
Ácido fórmico	0	0,08	0	0
Ácido acético	0	0	0,1	0
Ácido dodecilsulfónico	0	0	0	0,1
<b>Componente de poliisocianato</b>				
Prepolímero fabricado a partir de 4,3 partes de un poliéster polioliol basado en ácido adípico de funcionalidad 2,5 de peso molecular 2100, 23 partes de MDI modificado con uretonimina, 34 partes de MDI polimérico y 38,3 partes de un prepolímero de MDI/tripropilenglicol.	Hasta índice 105	Hasta índice 105	Hasta índice 105	Hasta índice 105

**Tabla 4**

Ensayo	Muestra comp. A*	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Poliéster polioliol, pbw en componente de isocianato	4,3	4,3	4,3	4,3
Ácido, pbw en polioliol	0	0,08	0,1	0,1
Fallo de cohesión, área A	35	100	100	100
Fallo de cohesión, área B	100	100	100	100
Fallo de cohesión, área H	100	100	100	100
Fallo de cohesión, área I	100	100	100	100
Fallo de cohesión, promedio	83,8	100	100	100

**10 Ejemplos 5-7**

Se fabrican los Ejemplos 5-7 de espuma de poliuretano de piel y se ensayan en el mismo modo general que se describe para el Ejemplo 1, usando las formulaciones de espuma de poliuretano descritas en la Tabla 5. Además, se evalúan las características de curado de las formulaciones de espuma. La piel de PVC se moldea en este caso a partir de un grado de bajo peso molecular, altamente plastificado (25-45 %), para tableros de instrumentos de airbag sin costuras. Los resultados son como se indica en la Tabla 6.

15

Tabla 5

<b>Componente de polioliol</b>			
Componente	Partes en peso		
	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Peso equivalente de 2040, poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno nominalmente trifuncional	40,1	40,1	40,1
Peso equivalente de 1902, poli(óxido de propileno) terminado en óxido de etileno nominalmente trifuncional	37,62	37,42	37,12
Peso equivalente de 1675, polioliol alto en óxido de etileno nominalmente trifuncional	2	2	2
Peso equivalente de 125 de polioliol iniciado con amina	10	10	10
Mezcla de catalizador de amina reactiva	0,5	0,7	1,0
Tensioactivo de silicona	0,5	0,5	0,5
Glicerina	0,5	0,5	0,5
Agua	3	3	3
Ácido fórmico	0,08	0,08	0,08
<b>Componente de poliisocianato</b>			
Mezcla de MDI modificado con uretonimina, MDI polimérico y prepolímero de MDI.	Hasta índice 105	Hasta índice 105	Hasta índice 105

Tabla 6

Ensayo	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Peso molecular de 2100, poliéster polioliol basado en ácido adípico de funcionalidad 2,5, pbw en componente de isocianato	3,0	3,0	3,0
Ácido, pbw en polioliol	0,08	0,08	0,08
Catalizadores de amina, pbw en polioliol	0,5	0,7	1,0
Fallo de cohesión, promedio	100	100	100
Tiempo de cremado, s	15	15	13
Tiempo de gelificación, s	90	80	57
Tiempo de elevación, s	140	125	92
Tiempo sin adhesividad, s	>240	>240	155

- 5 Los resultados mostrados en la Tabla 6 demuestran que los efectos beneficiosos de la invención no son debidos a la complejación del catalizador de amina con el ácido. Se observan excelentes resultados de adhesión a diversos niveles de catalizador de amina, que dan como resultado grandes diferencias en el perfil de curado entre los Ejemplos 5, 6 y 7. A pesar de las velocidades de curado más rápidas de los Ejemplos 6 y 7, se obtienen excelentes propiedades adhesivas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de formación de un material compuesto de piel que comprende formar una capa de una mezcla de reacción formadora de poliuretano contra una capa de piel, y luego curar la mezcla de reacción para formar una capa de poliuretano que se adhiere a la piel, en donde la mezcla de reacción formadora de poliuretano comprende
- 5           a) uno o más polioles;
- b) uno o más poliisocianatos orgánicos;
- c) al menos un agente de soplado;
- d) al menos un catalizador para la reacción de grupos isocianato hacia grupos hidroxilo;
- 10           en donde el componente a) incluye al menos un poliéster poliol, y/o el componente b) incluye al menos un prepolímero terminado en isocianato que es un producto de reacción de un poliéster poliol con un exceso de uno o más poliisocianatos, y además en donde el poliéster poliol en el componente a) y/o presente en un prepolímero terminado en isocianato incluido dentro del componente b) constituye desde 0,5 hasta 7 % del peso combinado de los componentes a) y b);
- 15           y además en donde el componente a) contiene desde 0,01 hasta 1 % en peso de un ácido de Bronsted que tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 400 seleccionado de uno o más de ácido fórmico, ácido acético, un ácido alcanico que tiene tres a ocho átomos de carbono, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bencenosulfónico y un ácido alquilbencenosulfónico en que el grupo alquilo contiene 1 a 20 átomos de carbono, basado en el peso combinado de los polioles y el ácido de Bronsted.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido de Bronsted es ácido fórmico o ácido acético.
- 20           3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el poliéster poliol tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 2,0 y un peso equivalente de 350 a 1500.
4. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la piel es un termoplástico plastificado.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la densidad de la capa de poliuretano es desde 48 hasta 480 kg/m<sup>3</sup>.
- 25           6. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde el (los) poliisocianato(s) tiene(n) una funcionalidad promedio de al menos 2,0 y un peso equivalente de isocianato de 85-200.
7. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la mezcla de reacción formadora de poliuretano se forma en una capa entre la piel y un sustrato, y se cura para formar una capa de poliuretano intermedia entre la piel y el sustrato y que se adhiere a ambos.
- 30           8. Un material compuesto de piel fabricado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

FIGURA

