



ESPAÑA

20 JUL 1978

19 ES 11 NUMERO 454294  
21 22 FECHA DE PRESENTACION 15. DIC. 1976

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 64.630

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
642.559	19-12-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

54 TITULO DE LA INVENCION

"METODO PARA FABRICAR UN COMPONENTE DE SECCION DELGADA DE UNA ESPUMA DE POLIURETANO DE ALTA DENSIDAD".

71 SOLICITANTE (S)

McCORD CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

2850 West Grand Boulevard, Detroit, Michican 48202, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

Wayne C. Salisbury.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

lfg

... el Registro de acuerdo  
... los datos que figuran en la pre-  
... descripción y según el con-  
... tenido de la Memoria adjunta.

20 JUL 1978

1

INTRODUCCION

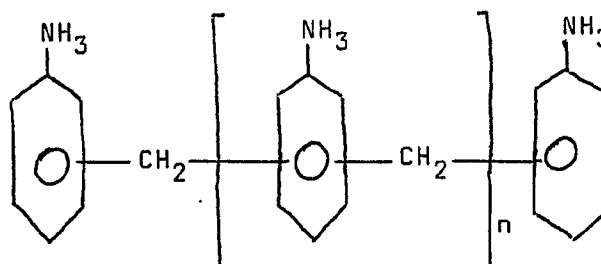
5 La presente invención se refiere a la manufac-  
tura de componentes de guarnición de sección delgada para  
automóviles, tal como tablas de protección de parachoques,  
por moldeo por inyección de una composición de espuma de  
uretano. Se refiere más en particular a una composición per-  
10 feccionada de espuma de uretano, del tipo de prepolímero,  
que es especialmente adecuada para moldeo por inyección con  
reacción, y que produce un producto que tiene propiedades  
sorprendentemente buenas a alta y baja temperatura, y una ex-  
celente piel, relativamente no porosa.

15 Un avance reciente en el campo de la tecnolo-  
gía de uretanos ha sido el desarrollo de sistemas de moldeo  
por inyección con reacción, o MIR, tales como los que usan  
alta presión, corrientes múltiples, y choque a gran veloci-  
dad, para efectuar una mezcla esencialmente instantánea.  
Tal como aquí se usa, MIR significa un sistema en el que el  
20 tiempo desde la mezcla inicial de los ingredientes de espu-  
ma de uretano hasta la inyección en la cavidad del molde es  
menos que 0,01 segundos.

25 Para asegurar un comportamiento bueno a alta  
temperatura sin distorsión, la parte de poliol del sistema  
de prepolímero de espuma de uretano de la presente inven-  
ción usa como esqueleto polímero un poliol que es de cadena  
relativamente larga; es decir, tiene un peso molecular com-  
prendido entre preferiblemente 3000-6000, una funcionalidad  
de 2-3, y un peso equivalente de 1500-3000. Estos polioles  
30 tienen alto contenido de hidroxilo primario. Entre 50 y 90

1 por ciento de los grupos hidroxilo son grupos primarios.  
Las velocidades de reacción de tales polioles no son dema-  
siado rápidas, pero en la presente composición se usa para  
superar este problema un extensor de cadena/reticulador de  
5 poliamina aromática sin impedimento, excepcionalmente rápi-  
do, muy reactivo, que tiene un grupo amino por núcleo aro-  
mático, además de lo cual, dado que la amina es aromática,  
ello contribuye a la gran estabilidad a la temperatura y re-  
sistencia de la espuma al pandeo. Se sabe que el enlace de  
10 bisurea de la amina primaria tiene estabilidad a alta tem-  
peratura.

Estas aminas aromáticas son conocidas, y tie-  
nen la fórmula:



donde  $n$  tiene un valor comprendido entre 0,1 y 0,7. El uso  
y la ventaja de tales aminas en sistemas de espuma se discu-  
ten en las patentes de los EE.UU. nº 3.575.896 y 3.681.291.

25 Para hacer a la medida propiedades específi-  
cas, el sistema de espuma de MIR de la presente invención  
usa otros ingredientes reconocidos en la mezcla de poli $ol$ ,  
tales como alcoholén-diol y triol, reticuladores/extenso-  
res, catalizadores organometálicos, catalizadores de alcoh $i$ -  
len-amina, negro de humo, agentes de soplado, y similares.  
30 El uso de reticuladores/extensores usuales, tales como buta

1 nodiol, etilenglicol, pentanodiol, etc, sin la poliamina  
aromática no cambia significativamente el comportamiento del  
producto a alta temperatura.

5 La parte de prepolímero es muy importante en  
el desarrollo de las propiedades de la espuma. Es un cuasi  
prepolímero de un polioxialcoholen-diol y un tipo de diiso-  
cianato MDI, es decir, metilen-bis(4-fenilisocianato). Es  
sabido que cuando solo hay un isocianato presente por nú-  
cleo aromático el uretano es más estable, en comparación  
10 con un TDI (toluendiisocianato) que tiene dos grupos por nú-  
cleo. Además, si se usa un TDI el alargamiento del producto  
puede caer tanto como 50 por ciento. Una de las ventajas de  
la presente invención es que se puede usar un MDI crudo, per-  
mitiendo así ahorros bastante significativos. El prepolíme-  
15 ro usado se caracteriza en parte por su bastante alto conte-  
nido de isocianato libre, o NCOL, preferiblemente de 20 a  
27 por ciento en peso.

Los expertos en la técnica reconocerán que las  
formulaciones de espuma de la presente invención son tan ex-  
20 tremadamente reactivas que no se pueden tratar en el equipo  
usual de tratamiento. Equipos disponibles en el comercio  
que se pueden usar para tratar estas composiciones incluyen  
las máquinas dosificadoras Krauss-Maffei MK-164 PU40/PU80,  
Cannon H100-2 y Henneke HK-1000 y KK-500.

25 Al ser tan reactivos, los sistemas de espuma  
de la presente invención reducen teatralmente los tiempos  
de ocupación de molde. Para un sistema similar sin la polia-  
mina aromática, los tiempos de curado en el molde pueden  
ser del orden de 2-3 minutos, mientras que con la presente  
30 invención se pueden alcanzar fácilmente tiempos de 45 a 60

1 segundos. Los tiempos de curado conseguidos con las formula  
ciones de la presente invención no son posibles en moldeos  
5 complejos usando catalizadores de uretano usuales, tales co  
mo aminas terciarias y organometálicos.

5

DESCRIPCION

La tabla siguiente presenta un ejemplo de la  
formulación de la presente invención, y da los intervalos  
10 de proporciones de ingredientes que se pueden usar en la  
práctica de la presente invención.

15

20

25

30

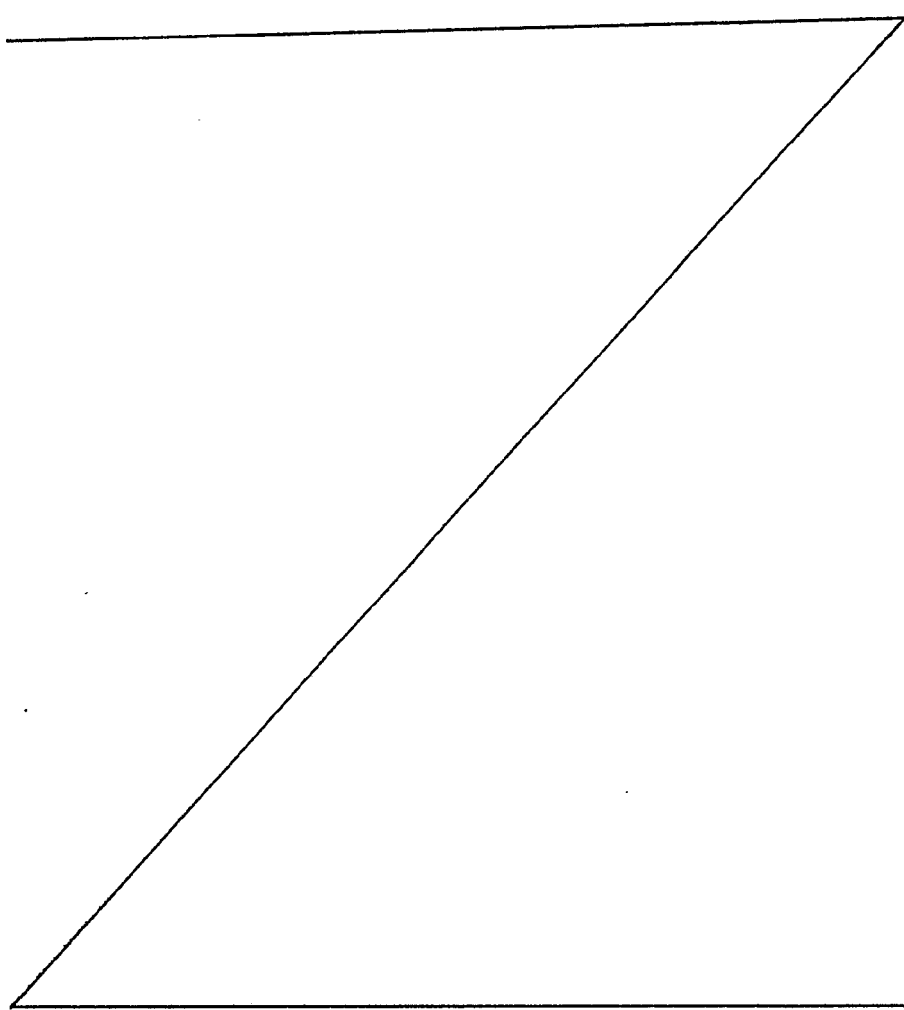


Tabla I

(partes en peso)

<u>Mezcla de polioli</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>	<u>Ejemplo A</u>
Poliol de cadena larga (1)	50 a 100	70 a 90	84,92 (1a)
Alcanodiol/triol de cadena corta nº 1	0 a 25 (2)	10 a 20	16,13 (1,4-butanodiol)
Alcanodiol/triol de cadena corta nº 2	0 a 20 (2)	0,10 a 20	0,92 (etilenglicol)
Poliamina aromática (3)	1 a 6	3 a 4	3,52 (3)
Catalizador nº 1 (4)	0,1 a 3,0	0,8 a 1,6 (alcoholilén amina)	1,20 (DABCO)
Catalizador nº 2 (5)	0,01 a 0,05	0,015 a 0,030 (organometálico)	0,025 (dilaurato de dibutilestaño)
Negro de humo	0 a 40	0,01 a 1,0	0,020
Agente gaseoso de soplado (6)	0 a 10	3 a 8	7,0 (triclorofluorometano)
Agua (7)	0 a 0,15	0 a 0,08	0,04
Peso equivalente	-----	-----	232 ± 5

(Tabla I, continuación)  
(partes en peso)

<u>Mezcla de poliol</u>	<u>Intervalo amplio</u>	<u>Intervalo preferido</u>	<u>Ejemplo A</u>
-------------------------	-------------------------	----------------------------	------------------

Prepolímero

Indice (\*)

NCO, % (8)

(\*) El índice es la proporción entre los grupos -NCO del prepolímero usados y los grupos hidrógeno reactivo de la mezcla de poliol, o equivalente, (usualmente -OH) x 100

kg/m<sup>3</sup> = kilogramos por metro cúbico

kg/cm lineal = kilogramos por centímetro lineal

kg/cm<sup>2</sup> = kilogramos por centímetro cuadrado

98 a 106	100 a 104	100	
20 a 27	22 a 24	23	
Propiedades de la espuma:			
Densidad en subida libre, kg/m <sup>3</sup>			
			176 + 32
Densidad moldeada, kg/m <sup>3</sup>			
			881 mín.
Tracción, kg/cm <sup>2</sup>			
			141 mín.
Alargamiento, %			
			250 mín.
Desgarre, troquel "c", kg/cm lineal			
			71 mín.
Dureza (Shore A)			
			90 mín.
Módulo de flexión a temp. amb., kg/cm <sup>2</sup>			
			1338
Pandeo, mm a 121°C			
			19 máx.

30 25 20 15 10 5 1

## 1 Notas:

(1) Un poliol que tiene un peso molecular comprendido entre 3000-6000, una funcionalidad de 2-3, y un peso equivalente de 1500-3000, tal como polieterdioles, trioles, de alto peso molecular, y mezclas. En el ejemplo se usó el E-9207 de Mobay. Son ejemplos de otros materiales disponibles en el comercio: Jefferson 6500, Union Carbide NIAX 3128, Wyandotte P-380, Olin Poly GX 442 y Dow 4701.

5 (2) Los alcanodiolos y triolos pueden tener pesos moleculares de 62 a 250. Son ejemplos de tales reticuladores/extensores el dietilenglicol, pentanodiol, anilina epoxilada, trimetilolpropano y 1,2,6-hexanotriol.

(3) La amina aromática tiene la fórmula antes dada. En el ejemplo, n tiene un valor de 0,3. Era el Curithane 103, vendido por Upjohn Co., Polymer Chemicals Division.

(4) Son ejemplos de catalizadores de amina conocidos adecuados: DABCO (trietilendiamina), N-etilmorfolina, y TMBDA (tetrametilbutanodiamina).

20 (5) Son ejemplos de catalizadores organometálicos conocidos adecuados: dilaurato y diacetato de dibutilestaño, octoato estannoso y mercaptidas de estaño.

(6) Son agentes de soplado que se pueden usar: cloruro de metileno, nitrógeno, y Freon 11 y Freon 12 de DuPont.

(7) Se puede usar agua, pero puede dar origen a problemas después del soplado y de aptitud para pintura.

(8) El prepolímero usado en el ejemplo fué 91,3 partes en peso de Mondur PF de Mobay. También se puede usar el PAPI 901-Polymeric de Upjohn. El prepolímero se pre

1 para a partir de un diol como antes en (2) y un diisocianato aromático.

Son ejemplos de diisocianatos aromáticos disponibles en el comercio: Isonate 125M (MDI puro) e Isonate  
5 143L (MDI "líquido") de Upjohn.

El ejemplo de la tabla se usa para manufacturar superiores e inferiores 2 + 2 del Vega 1975, usando un cabezal de mezcla Krauss-Maffei MK-164K. La presión de  $ch_0$  que fué  $148 \pm 3,5 \text{ kg/cm}^2$ , la producción fué  $68 \pm 0,9 \text{ kg}$  por  
10 minuto, y el tiempo de disparo fué 1,8 segundos mínimo -  
- 4,0 segundos máximo. El tiempo teórico para cualquier incremento individual de espuma, desde la mezcla a la inyección en la cavidad del molde, fué menos que 0,01 segundos. Los ingredientes de la espuma se mantuvieron a aproximadamente 32°C, y el tiempo hasta las superficies del molde que se requiriese. Se dió a la pieza desmoldeada un curado posterior a temperatura ambiente durante 15 minutos. Luego se imprimó la pieza, se coció durante 15 minutos a 121°C, y se pintó.

20 Otras piezas de guarnición exterior de automóviles que se han hecho con esta formulación son: tablas de protección superiores frontales del Chevrolet Monza 1976, tablas de protección del Corvette, y pantallas de visión del Ford Mark V de 1976.

25 Como comparación, se manufacturaron comercialmente algunas tablas de protección de parachoques del Vega, a partir de una composición de espuma que era sustancialmente idéntica a la del ejemplo, excepto en que no se usó el Curithane 103, siendo menor la cantidad de isocianato,  
30 to, de manera que el índice fuese el mismo. Esta espuma com

1 parativa tenía la misma densidad en subida libre, densidad  
moldeada, tracción y desgarre, pero su alargamiento fue  
300 por ciento, su módulo de flexión fue sólo 880 kg/cm<sup>2</sup>,  
y su pandeo fue 36 máx.

5 Se repitió el ejemplo de la tabla con algunas  
variaciones en las proporciones de los ingredientes, como  
sigue (partes en peso):

	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
10 Poliol de cadena larga	-----		84,9	-----	
Alcanodiol de cadena					
corta nº 1	-----		16,13	-----	
Alcanodiol de cadena					
corta nº 2	-----		0,93	-----	
15 DABCO	-----		0,4	-----	
Dilaurato de dibu-					
tilestaño	-----		0,025	-----	
Negro de humo	-----		0,02	-----	
Agente de soplado	-----		7,0	-----	
20 Poliamina aromática	3,525	4,0	4,5	5,0	5,5
Cantidad de prepo-					
límero (*)	86	87	88	88,9	89,8

25 (\*) Cantidad en peso para un índice teórico de 100; el NCOI  
del prepolímero era 23 por ciento.

Todas estas composiciones fueron satisfactorias  
para los fines de la invención.

30 Los nombres y direcciones completos de los su-  
ministradores mencionados en la memoria descriptiva son:

1 Krauss-Maffei: Standard Tool and Manufacturing Co.  
Plastics Machinery Division  
237 Laurel Avenue  
Kearny, New Jersey 07032

5 Cannon: International Industrial Equipment Corpora  
tion.  
438 Allegheny River Boulevard  
Oakmont, Pennsylvania 15139

Mobay: Mobay Chemican Company  
Division of Baychem Corp.  
10 Pittsburgh, Pennsylvania 15205

Henneke: Mobay Chemical Company

Jefferson: Jefferson Chemical Company Inc.  
260 Madison Avenue  
New York, New York  
15

Union Carbide: Union Carbide Corporation  
Chemicals and Plastics  
South Charleston, West Virginia 25303

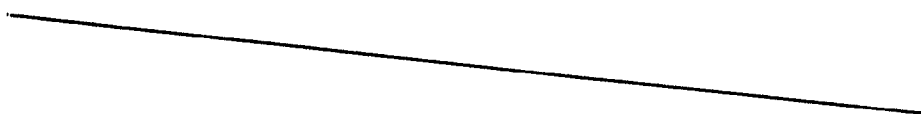
Wayndotte: BASF Wyandotte Corporation  
Wayndotte, Michigan 48192  
20

Olin: Olin Chemicals Division  
275 Winchester Avenue  
New Haven, Connecticut

Dow: Dow Chemical Company  
Freeport, Texas 77541  
25

Upjohn: Upjohn Company  
Industrial Chemicals Division  
North Haven, Connecticut 06473

30



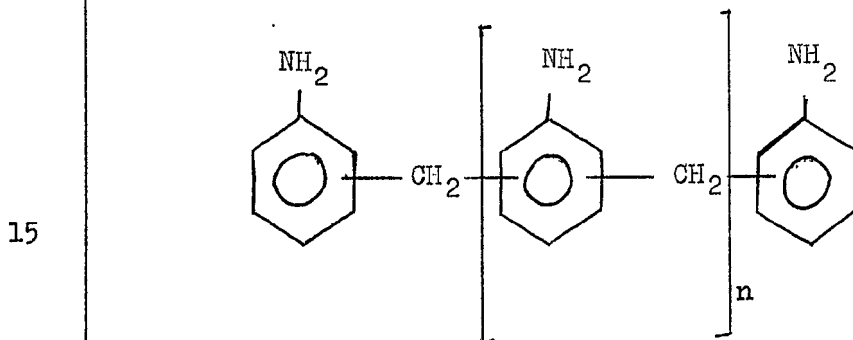
1 DuPont: E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc.  
Elastomer Chemicals Department  
P.O. Box 406  
5 Wilmington, Delaware 19898

10 REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se  
recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Método para fabricar un componente de sección  
delgada de una espuma de poliuretano de alta densidad  
que comprende las operaciones de 1) preparar por separado  
los dos ingredientes siguientes: A) una mezcla de polioli  
que comprende, en partes en peso, de 70 a 90 de polioli de  
cadena larga, de 3 a 4 de poliamida aromática, de 0,015 a  
0,030 de catalizador de alcoholen-amina, de 0,01 a 1,0 de  
25 negro de humo, de 3 a 8 de un agente de soplado gaseoso, y  
una mezcla de reticulador/extensor que comprende en el in-  
tervalo de 10 a 20 partes de un primer compuesto hidroxila  
do y de 0,10 a 20 partes de un segundo compuesto hidroxila  
do diferente de dicho primer compuesto hidroxilado, selec-  
30 cionándose dichos compuestos del grupo que consta de

1 -alcanodiolos y alcanotrioles; y B) un cuasiprepolímero de  
 un alcanodiol y un metileno-bis-(4-fenilisocianato), te-  
 niendo dicho cuasiprepolímero un contenido de isocianato  
 libre en el intervalo de 22 a 24%; en donde dicho poliol  
 5 de cadena larga tiene un peso molecular en el intervalo de  
 3.000 a 6.000, una funcionalidad en el intervalo de 2 a 3  
 y un peso equivalente de 1.500 a 3.000, todos los alcan-  
 diolos y alcanotrioles citados tienen un peso molecular en  
 el intervalo de 62 a 250, dicha poliamina aromática tiene  
 10 la fórmula



20 y n tiene un valor en el intervalo de 0,1 a 0,7; 2) reunir  
 los dos ingredientes A) y B) en una máquina de moldeo por  
 inyección con reacción; 3) inyectar la formulación de es-  
 puma de cuasiprepolímero muy reactiva constituida por los  
 ingredientes mezclados uno con otro a través de la máquina  
 de moldeo por inyección con reacción en una cavidad de mol-  
 25 de de la configuración deseada en menos de 0,01 segundos,  
 contado desde el mezclado inicial hasta la inyección, dejar  
 que dicha formulación así inyectada forme espuma y cure en  
 dicha cavidad de molde, y retirar del molde el artículo  
 moldeado en menos de un minuto, contado a partir del momen-  
 to de la inyección.

30 2ª.- METODO PARA FABRICAR UN COMPONENTE DE SEC-

*Handwritten signature or initials.*

1 -CION DELGADA DE UNA ESPUMA DE POLIURETANO DE ALTA DENSIDAD.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

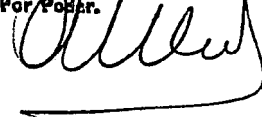
5 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16. MAR 1978

P.A.

10

Oscar de Elizaburu  
Por Poder.



15

20

25

30

15038

JL/

