

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 826**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01) B29K 75/00	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01) B29L 31/30	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)	
C08G 18/22	(2006.01)	
C08G 18/28	(2006.01)	
C08G 18/66	(2006.01)	
C08G 18/24	(2006.01)	
B29C 41/00	(2006.01)	
B29C 41/08	(2006.01)	
B29C 41/22	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2018** **PCT/EP2018/060925**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018** **WO18197691**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2018** **E 18719211 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 3559070**

54 Título: **Revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos**

30 Prioridad:

28.04.2017 EP 17168750

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

09.03.2021

73 Titular/es:

RECTICEL AUTOMOBILSYSTEME GMBH
(100.0%)
Im Mühlenbruch 10-12
53639 Königswinter, DE

72 Inventor/es:

BOUCKAERT, JEAN-CHRISTOPHE y
VANLANDSCHOOT, KOEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 810 826 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

Revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos que comprenden una primera y una segunda capa de poliuretano que se adhieren entre sí con pesos reducidos y alta flexibilidad mientras mantienen las propiedades mecánicas de revestimiento superficial deseadas, tales como buena resistencia a la tracción y buena resistencia al desgarro. La presente invención se refiere, además, a un método para la fabricación de tales revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos.

Antecedentes de la invención

- 10 Los revestimientos superficiales de poliuretano se usan principalmente en embellecedores interiores de vehículos automotrices, más particularmente en paneles de instrumentos, paneles de puerta, consolas, cubiertas de la guantera, etc. El interior es uno de los factores diferenciales clave en los automóviles modernos, en donde se presta especial atención a la sensación táctil del interior. Los métodos para fabricar piezas con una superficie táctil de cuero deben lograr un equilibrio entre alta calidad, requisitos técnicos y coste total.

- 15 En la industria automotriz, existe una creciente demanda de piezas automotrices que se caractericen por tener un peso y espesor mínimos, alta flexibilidad, sin contenido de plomo y bajos niveles de emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC). Además, se prefiere que dichas partes no requieran una capa de revestimiento para hacer que el revestimiento de poliuretano compuesto sea estable a la luz.

- 20 Las mezclas de reacción de poliuretano utilizadas para obtener revestimientos superficiales de poliuretano elastomérico para la industria automotriz son, por ejemplo, las formulaciones de poliuretano alifático Colo-Fast® (compuestas de una mezcla de Polyfast® y una mezcla de Isofast®: marcas registradas de Recticel), como se describe particularmente en los documentos EP-B-0 379 246 y WO 2011/107605 A1. Estas composiciones se basan en isocianatos alifáticos que dan como resultado poliuretanos estables a la luz. Dichos poliuretanos estables a la luz ya no requieren un revestimiento en el molde (o una etapa posterior al pintado), que en general es una etapa adicional para evitar la decoloración del revestimiento. Por otra parte, los revestimientos producidos con estas formulaciones pueden acumular una resistencia en bruto suficiente dentro de un tiempo de curado relativamente corto para que puedan eliminarse de la superficie del molde sin producir otras deformaciones del revestimiento.

- 25 La alta flexibilidad también es importante en las aplicaciones automotrices porque los revestimientos superficiales de poliuretano se adhieren típicamente a un sustrato rígido por medio de una capa de espuma de respaldo intermedia semirrígida, situada entre el revestimiento elastomérico y el sustrato. La presencia de dicha capa de espuma de respaldo permite penetrar en el revestimiento superficial de poliuretano de manera elástica de modo que se proporcione un tacto suave al embellecedor.

- 30 Un método adecuado para producir un revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto flexible que tiene un módulo de flexión menor que 30 MPa, que no contiene plomo y que no requiere una capa de revestimiento para hacer que el revestimiento de poliuretano compuesto sea estable a la luz, se describe particularmente en el documento WO 2007/137623 A1. Dicho revestimiento de poliuretano compuesto descrito en el documento WO 2007/137623 A1 comprende dos capas de poliuretano en donde la primera capa es una capa de poliuretano alifático y la segunda capa es una capa de poliuretano aromático. Dicha primera capa de poliuretano alifático está compuesta de componentes que comprenden al menos un componente de isocianato, componentes reactivos con isocianato y un componente catalítico, que está libre de plomo, tiene un módulo de flexión que es mayor que el módulo de flexión promedio, pero menor que 35 MPa. La segunda capa de poliuretano aromático tiene un módulo de flexión que es menor que el módulo de flexión promedio del revestimiento compuesto. Sin embargo, el peso promedio por unidad de superficie de este revestimiento de poliuretano compuesto (determinado dividiendo la masa total del revestimiento superficial por el área superficial de su superficie delantera) sigue siendo de al menos 0,6 kg/m² y el peso por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano aromático es mayor que 0,3 kg/m².

- 35 A pesar de los esfuerzos que se han dirigido al desarrollo de un revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto flexible adecuado para su uso en aplicaciones automotrices, en particular en la producción de embellecedores de vehículos automotrices como se ha mencionado anteriormente, todavía existe la necesidad de proporcionar revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos flexible que sean livianos, sin ninguna o sustancialmente ninguna pérdida de sus propiedades mecánicas deseadas en términos de su resistencia a la tracción y resistencia al desgarro, que son al mismo tiempo respetuosos con el medio ambiente, que tienen p. ej., niveles de emisión más bajos y que pueden producirse a un coste más bajo.

Compendio de la invención

- 50 Los inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible proporcionar revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos flexible que satisfagan las necesidades mencionadas anteriormente.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto que tenga un módulo de flexión promedio, medido de acuerdo con ASTM D790-03, menor que 35 MPa; comprendiendo dichos revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos:

- 5 - una primera capa de poliuretano alifático hecha de una primera mezcla de reacción de poliuretano en donde dicha primera mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos un compuesto de isocianato (A1) que tiene al menos dos grupos NCO que no están unidos directamente a un grupo aromático, al menos un componente reactivo con isocianato (B1) y al menos un componente catalítico (C1), en donde el componente catalítico (C1) está sustancialmente libre de plomo,
- 10 - una segunda capa de poliuretano aromático hecha de una segunda mezcla de reacción de poliuretano en donde dicha segunda mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos un compuesto de isocianato aromático (A2) y al menos un componente reactivo con isocianato (B2)

caracterizado por que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto tiene un peso promedio por unidad de superficie igual o menor que 750 g/m² y la segunda capa de poliuretano aromático tiene un segundo peso promedio por unidad de superficie de menos de 300 g/m².

- 15 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método para producir dicho revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto.

Es también un objeto adicional de la presente invención proporcionar artículos que comprenden dicho revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto y su fabricación.

Descripción detallada de la invención

- 20 Dentro del contexto de la presente invención, la expresión "peso promedio por unidad de superficie del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto" se refiere a la suma del peso promedio por unidad de superficie de la primera capa de poliuretano alifático [en lo sucesivo en la presente memoria, el primer peso promedio por unidad de superficie] y el peso promedio por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano aromático [en lo sucesivo en la presente memoria, el segundo peso promedio por unidad de superficie].

- 25 Dentro del contexto de la presente invención, el primer peso promedio por unidad de superficie se calcula multiplicando la densidad promedio de la primera capa de poliuretano alifático por el espesor promedio de la primera capa de poliuretano alifático.

- 30 Dentro del contexto de la presente invención, el segundo peso promedio por unidad de superficie se calcula multiplicando la densidad promedio de la segunda capa de poliuretano aromático por el espesor promedio de la segunda capa de poliuretano aromático.

De manera alternativa, estos pesos promedio por unidad de superficie también se pueden medir según NBN ISO 2286-2 (2016).

- 35 Es esencial que los revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos de la presente invención sean suficientemente flexibles, es decir, que tengan un módulo de flexión promedio, medido de acuerdo con ASTM D790-03, menor que 35 MPa, preferiblemente menor que 30 MPa, más preferiblemente menor que 25 MPa e incluso más preferiblemente menor que 22 MPa.

- 40 Se sabe que el módulo de flexión promedio de los revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos se puede controlar seleccionando la razón óptima entre el peso por unidad de superficie de la capa de poliuretano alifático y la capa de poliuretano aromático, como se describe particularmente en el documento WO 2007/137623 A1. Sin embargo, con el fin de obtener una mayor flexibilidad para los revestimientos de poliuretano compuesto del documento WO 2007/137623 A1, era esencial que el peso por unidad de superficie de la capa de poliuretano aromático fuera de al menos 0,3 kg/m².

- 45 Los inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que los revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos de la presente invención se caracterizan por tener un peso promedio por unidad de superficie de menos de 750 g/m² y además que tiene una capa de poliuretano aromático que tiene un peso por unidad de superficie de menos de 0,3 kg/m² todavía posee una buena flexibilidad y aún mantiene las mismas propiedades superiores del material, p. ej., buena resistencia a la tracción y resistencia al desgarro de los revestimientos compuestos de la técnica anterior.

- 50 Según una realización preferida de la presente invención, el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto de la presente invención tiene un peso promedio por unidad de superficie igual o menor que 700 g/m², preferiblemente igual o menor que 680 g/m², más preferiblemente igual o menor que 630 g/m², más preferiblemente igual o menor que 600 g/m², más preferiblemente igual o menor que 580 g/m².

Según el límite inferior del peso promedio por unidad de superficie del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto, esto no está particularmente limitado, siempre que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto

siga teniendo las propiedades requeridas para el campo particular de uso deseado, p. ej., requiere una gran flexibilidad, como se ha detallado anteriormente, y las propiedades mecánicas del revestimiento deseadas, tales como la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarro.

5 Según una realización ventajosa de la presente invención, el peso promedio por unidad de superficie del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto es de al menos 700 g/m², preferiblemente al menos 650 g/m², más preferiblemente al menos 600 g/m², más preferiblemente al menos 550 g/m², incluso más preferiblemente al menos 500 g/m².

10 Como se ha dicho, también es esencial que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto se caracterice por que la segunda capa de poliuretano aromático tiene un segundo peso promedio por unidad de superficie de menos de 300 g/m², preferiblemente menor que 270 g/m², preferiblemente menor que 250 g/m², preferiblemente menor que 220 g/m².

Según el límite inferior del segundo peso promedio por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano aromático, esto no está particularmente limitado, con la condición de que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto aún tenga las propiedades requeridas para el campo particular de uso deseado.

15 Según una realización ventajosa de la presente invención, el segundo peso promedio por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano aromático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto es al menos 150 g/m², preferiblemente al menos 200 g/m².

20 En vista de la necesidad de que los revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos de la presente invención necesiten ser suficientemente flexibles, como se ha detallado anteriormente, la densidad promedio de la segunda capa de poliuretano aromático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto es ventajosamente igual o menor que 550 kg/m³, preferiblemente igual o menor que 500 kg/m³, más preferiblemente igual o menor que 450 kg/m³, incluso más preferiblemente igual o menor que 400 kg/m³.

25 Según el límite inferior de la densidad promedio de la segunda capa de poliuretano aromático, esto no está particularmente limitado, con la condición de que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto aún tenga las propiedades requeridas para el campo particular de uso deseado.

Según una realización ventajosa de la presente invención, la densidad promedio de la segunda capa de poliuretano aromático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto es de al menos 250 kg/m³, preferiblemente al menos 275 kg/m³, más preferiblemente al menos 300 kg/m³.

30 Los inventores han descubierto que una elección óptima de la naturaleza y las cantidades de los componentes reactivos en la segunda mezcla de reacción de poliuretano, como se detalla a continuación, y el uso de parámetros de procesamiento óptimos en la fabricación de la segunda capa de poliuretano aromático, en particular aumentando aún más el nivel de nitrógeno (N₂) durante la pulverización de la segunda capa de poliuretano aromático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto, como se detalla más adelante, permite lograr una mayor reducción de la densidad promedio de la segunda capa de poliuretano aromático.

35 Siempre que el segundo peso promedio por unidad de superficie de la segunda capa de poliuretano aromático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto sea como se ha definido anteriormente, la segunda capa de poliuretano aromático tiene ventajosamente un espesor promedio de al menos 0,50 mm, preferiblemente de al menos 0,55 mm, más preferiblemente de al menos 0,60 mm y más preferiblemente de al menos 0,65 mm. Por otra parte, el espesor promedio de la segunda capa de poliuretano aromático es preferiblemente menor que 1 mm, más preferiblemente menor que 0,9 mm y, lo más preferiblemente, menor que 0,8 mm.

La densidad promedio y el espesor promedio de una capa de poliuretano se pueden medir según métodos conocidos en la técnica.

La densidad promedio de una capa de poliuretano se mide preferiblemente según ISO1183 (05-2012).

45 El espesor promedio de una capa de poliuretano se mide preferiblemente según el método normalizado NBN EN ISO 2286-3 (2016).

Según una realización ventajosa de la presente invención, la primera capa de poliuretano alifático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto, como se ha definido anteriormente, tiene una densidad promedio de al menos 600 kg/m³, preferiblemente de al menos 700 kg/m³ y más preferiblemente de al menos 800 kg/m³.

50 Con respecto al límite superior de la densidad promedio de la primera capa de poliuretano alifático, esto no está particularmente limitado, con la condición de que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto aún tenga las propiedades requeridas para el campo particular de uso deseado.

Según una realización ventajosa de la presente invención, la densidad promedio de la primera capa de poliuretano alifático es ventajosamente igual o menor que 1400 kg/m³, preferiblemente igual o menor que 1300 kg/m³, y más preferiblemente igual o menor que 1200 kg/m³.

Los inventores han descubierto que una elección óptima de la naturaleza y las cantidades de los componentes reactivos en la primera mezcla de reacción de poliuretano y el uso de parámetros de procesamiento óptimos en la fabricación de la primera capa de poliuretano alifático, como se detalla más adelante, permite lograr una primera capa de poliuretano alifático aún más delgada que tiene porosidades más bajas. Los inventores han descubierto sorprendentemente que a pesar de ello se mantenían buenas propiedades mecánicas en términos de buena resistencia a la tracción y buena resistencia al desgarro.

Según una realización ventajosa de la presente invención, la primera capa de poliuretano alifático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto, como se ha definido anteriormente, tiene un espesor promedio igual o menor que 0,50 mm, preferiblemente igual o menor que 0,45 mm y más preferiblemente igual o menor que 0,40 mm. Por otra parte, el espesor promedio de la primera capa de poliuretano alifático es preferiblemente de al menos 0,1 mm, más preferiblemente al menos 0,2 mm y lo más preferiblemente al menos 0,3 mm.

Según una realización ventajosa de la presente invención, la primera capa de poliuretano alifático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto, como se ha definido anteriormente, tiene un primer peso promedio por unidad de superficie de al menos 100 g/m², preferiblemente al menos 200 g/m², más preferiblemente al menos 250 g/m². Por otro lado, el primer peso promedio por unidad de superficie de la primera capa de poliuretano alifático es preferiblemente menor que 650 g/m², más preferiblemente menor que 600 g/m² e incluso más preferiblemente menor que 550 g/m².

Como se ha dicho, la primera mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos un compuesto de isocianato (A1) que tiene al menos dos grupos NCO que no están unidos directamente a un grupo aromático, al menos un componente reactivo con isocianato (B1) y al menos un componente catalítico (C1) en donde el componente catalítico (C1) está sustancialmente libre de plomo.

Dentro del contexto de la presente invención, la expresión "al menos un compuesto de isocianato (A1)" pretende denotar uno o más de un compuesto de isocianato (A1).

Se entiende que esto mismo se aplica para las expresiones "al menos un componente reactivo con isocianato (B1)" y "al menos un componente catalítico (C1)".

Una característica esencial de los compuestos de isocianato (A1) es que comprenden al menos dos grupos NCO que no están unidos directamente a un grupo aromático. De este modo, la primera capa de poliuretano alifático obtenida puede hacerse estable a la luz. Dicho compuesto de isocianato (A1) comprende preferiblemente monómeros o trímeros de IPDI (isoforona-diisocianato) o una mezcla de los mismos, teniendo la mezcla de monómero/trímero de IPDI preferiblemente un contenido de NCO de entre 24,5 y 34 % en peso. Opcionalmente, un prepolímero de isocianato, en donde una parte de los grupos NCO ya ha reaccionado con un compuesto que contiene hidrógeno activo, también se puede usar como compuesto de isocianato (A1). En lugar de IPDI, se pueden usar otros isocianatos "no aromáticos" tales como HDI, H6XDI y H12MDI, o derivados de los mismos. Estos isocianatos se describen en el documento EP-B-0 379 246.

La cantidad del al menos un compuesto de isocianato (A1) y la cantidad del al menos un componente reactivo con isocianato (B1) se elige en una razón entre sí tal que el índice NCO de la primera mezcla de reacción de poliuretano sea mayor que 90, preferiblemente mayor que 95, más preferiblemente mayor que 100 y, lo más preferiblemente, mayor que 105, siendo el índice NCO preferiblemente menor que 120. También se ha encontrado que con un índice de NCO tan alto, la "sensación de goma" del revestimiento también se puede reducir.

Según una realización ventajosa de la presente invención, el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende:

(b1) uno o más compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen: grupos funcionales que comprenden hidroxilo, grupos amina y/o tiol; una funcionalidad nominal de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4; y un peso equivalente de entre 200 y 4000, preferiblemente de entre 800 y 2000;

(b2) opcionalmente, uno o más flexibilizadores que contienen hidrógeno activo que reducen el módulo de flexión de la primera capa de poliuretano alifático, que tienen un peso molecular entre 76 y 5000, y que contienen solo un grupo reactivo con isocianato que reaccionará con un grupo isocianato del compuesto de isocianato (A1);

(b3) uno o más extensores de cadena y/o reticulantes que solo tienen grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50 % de los cuales son grupos hidroxilo primarios, una funcionalidad de 2 a 6; y

(b4) uno o más iniciadores de amina que forman un sistema co-catalítico con el componente catalítico (C1), que tienen una funcionalidad de 2 a 6 y un peso equivalente menor o igual a 200 y que comprenden al menos un grupo NH₂- o NH- alifático o alicíclico.

Según una realización ventajosa de la presente invención, el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende el uno o más compuestos que contienen hidrógeno activo (b1) en una cantidad de 60 a 95 partes en peso, preferiblemente de 65 a 90 partes, más preferiblemente de 70 a 85 partes, con respecto a 100 partes en peso de los

compuestos reactivos con isocianato (B1).

Los compuestos que contienen hidrógeno activo preferidos (b1) son polioles, especialmente poliéter-polioles o poliéster-polioles, incluidos los poliéster-polioles derivados de aceites naturales. Son más preferidos los polioxialquilen-poliéter-polioles preparados por polimerización de oxiranos con apertura de anillo, especialmente de

Si están presentes, según una realización preferida de la presente invención, el uno o más flexibilizadores (b2) están comprendidos en al menos un componente reactivo con isocianato (B1) en una cantidad igual o mayor que 1 parte, preferiblemente igual o mayor que 2 partes, más preferiblemente igual o mayor que 3 partes, incluso más preferiblemente igual o mayor que 4 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1). Por otro lado, si están presentes, el peso de los flexibilizadores (b2), con respecto a 100 partes en

Por tanto, el flexibilizador (b2) comprende al menos un grupo reactivo con isocianato que asegura que el flexibilizador (b2) se incorpore covalentemente en la red de poliuretano. Los flexibilizadores más adecuados (b2) comprenden solo un grupo reactivo con isocianato. Sin embargo, otros flexibilizadores (b2) pueden contener uno o más grupos reactivos con isocianato adicionales, que sustancialmente no participan en la formación de la red de poliuretano, por ejemplo debido a impedimento estérico.

El flexibilizador (b2) puede comprender alcoholes alcoxilados, en particular alcoholes de terpeno alcoxilados como se describe en el documento US-A-4 383 050, monoaminas tales como octilamina, estearilamina, N-metilestearilamina, pirrolidina, piperidina o ciclohexilamina, y monoalcoholes tales como 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol esterilizado, los diversos alcoholes amílicos, ciclohexanol, etc.

Al menos uno de los flexibilizadores usados (b2) contiene preferiblemente una cadena de poliéter que comprende unidades de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de tetrametileno, o una mezcla de dos o más de estas unidades en una mezcla, secuencia bloqueada o aleatoria. El flexibilizador (b2) más preferiblemente comprende preferiblemente un monoalquiléter de polietilenglicol, polipropilenglicol o poli(tetrametilenéter)glicol. El flexibilizador más preferido (b2) comprende un monoalquiléter de polietilenglicol.

Como se emplea en la presente memoria, la expresión "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en número.

El peso molecular promedio (M_n) del flexibilizador (b2) está comprendido preferiblemente entre 150 y 2000, preferiblemente entre 200 y 1500, más preferiblemente entre 300 y 750. Preferiblemente tiene una parte de cola, que está libre de grupos reactivos con isocianato y que tiene un peso molecular de al menos 75, preferiblemente de al menos 150 y más preferiblemente de al menos 200.

Según una realización ventajosa de la presente invención, el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende uno o más extensores de cadena y/o reticulantes (b3) en una cantidad igual o mayor que 1 parte, preferiblemente igual o mayor que 2 partes, más preferiblemente igual o mayor que 3 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1). Por otro lado, el peso de los extensores de cadena y/o reticulantes (b3), con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1), es preferiblemente igual o menor que 10 partes, más preferiblemente igual o menor que 8 partes, incluso más preferiblemente igual o menor que 6 partes.

El peso molecular promedio (M_n) de los extensores de cadena y/o reticulantes (b3) es preferiblemente como máximo 250, más preferiblemente como máximo 200.

Los extensores de cadena son, en general, compuestos difuncionales y los extensores de cadena preferidos (b3) son etilenglicol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, etilendiamina. El extensor de cadena más preferido (b3) es etilenglicol.

Los reticulantes son compuestos con una funcionalidad mayor que 2. Los reticulantes preferidos (b3) son glicerol, trimetilolpropano, sorbitol y similares. Los reticulantes contribuirán a la reticulación, mientras que los extensores de cadena no lo harán.

Según una realización ventajosa de la presente invención, el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende uno o más iniciadores de amina (b4) en una cantidad igual o mayor que 1 parte, preferiblemente igual o mayor que 2 partes, más preferiblemente igual o mayor que 4 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1). Por otro lado, el peso de los iniciadores de amina (b4), con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1), es preferiblemente igual o menor que 12 partes, más

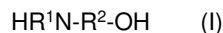
preferiblemente igual o menor que 10 partes, incluso más preferiblemente igual o menor que 8 partes.

Los iniciadores de amina típicos (b4) se describen particularmente en la patente de EE.UU. Nº 4.150.206 y la patente de EE.UU. Nº 4.292.411, siempre que se requiera una funcionalidad mínima de 2. Cabe mencionar, particularmente, alcanolaminas alifáticas o alicíclicas o poliaminas, que tienen un grupo amino no unido directamente a un anillo aromático. El número de grupos NH y/o NH₂ es al menos 2, si no hay grupos OH presentes y, al menos 1, si hay grupos OH presentes. El número total de grupos reactivos, formados por NH, -NH₂ u -OH, en su mayoría varía entre 2 y 5.

Los iniciadores de amina (b4) preferidos son los iniciadores de amina de reticulación (b4) que tienen una funcionalidad de al menos 3 pero menor que o igual a 6. Son ejemplos no limitativos de tales iniciadores de aminas reticulantes diisopropanolamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol y dietanolamina. Uno de los iniciadores de amina de reticulación más preferidos (b4) es la dietanolamina (DEOA).

Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que los revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos de la presente invención mantienen buenas propiedades mecánicas cuando el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende

iniciadores de amina extensores en una cantidad de menos de 5,0 % en peso, preferiblemente menor que 4,0 % en peso, preferiblemente menor que 2,0 % en peso, más preferiblemente menor que 1,5 % en peso, de la primera mezcla de reacción de poliuretano en donde dichos iniciadores de amina extensores tienen una funcionalidad de 2 y un peso molecular de menos de 300 y que corresponden a la fórmula (I):



en donde:

R¹ es H o una cadena de hidrocarburo cíclico o acíclico, que está sustituido o no, y que comprende uno o más heteroátomos o no, siendo R¹ preferiblemente H o un grupo alquilo C₁ a C₆; y

R² es una cadena de hidrocarburo cíclico o acíclico que está sustituido o no, que comprende uno o más heteroátomos, tales como un átomo de O, S o N, o no, y que comprende una cadena principal que une el grupo amino con el grupo hidroxilo y que contiene al menos dos átomos de carbono.

Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) está sustancialmente libre de iniciadores de amina extensores.

Para el propósito de la presente invención, la expresión "sustancialmente libre de iniciadores de amina extensores" significa que el contenido de un iniciador de amina extensor, con respecto al peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano, es menor que 1,0 % en peso

Los ejemplos típicos de iniciadores de amina extensores incluyen particularmente α,ω-aminohidroxi(óxido de alquilenos)_n, siendo n de 2 a 7, en particular diglicolamina (DGA) y/o triglicolamina, y/o un aminoalcohol, en particular 2-amino-etanol (MEOA), 3-amino-2-propanol (IPA), 3-amino-1-propanol (3-APROP), 2-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol (5-APENT), 6-amino-1-hexanol, 7-amino-1-heptanol, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-amino-1-butanol (2-ABUT) y/o N-metil-etanolamina (MEA).

Como se ha dicho, es esencial que el al menos un componente catalítico (C1) esté sustancialmente libre de plomo debido a las regulaciones ambientales.

Para el propósito de la presente invención, la expresión "sustancialmente libre de plomo" significa que el contenido de plomo, con respecto al peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano, es menor que 100 ppm, en particular menor que 50 ppm, más específicamente menor que 10 ppm.

Se sabe en la técnica que las combinaciones de catalizadores organometálicos sin plomo, incluidos catalizadores de organobismuto y catalizadores de organoestaño específicos, opcionalmente, en combinación con catalizadores de organozinc, se utilizan como sistemas catalíticos alternativos para reemplazar al catalizador de plomo en formulaciones reactivas de PU mientras se siguen produciendo revestimientos superficiales de poliuretano muy flexibles y se tiene una emisión reducida de compuestos volátiles. Esto se describe particularmente en el documento WO 2004/000905.

En los documentos WO 2007/137623 A1 y WO 2011/107605 A1, se usan especialmente catalizadores especiales de organobismuto, en particular catalizadores de organobismuto (III) y/o catalizadores de organoestaño en donde el átomo metálico está unido a grupos orgánicos de cadena más larga, tales como un grupo neodecanoato u oleato con el objetivo de reducir la emisión de compuestos volátiles. Debido a estos grupos orgánicos de cadena más larga, especialmente los catalizadores de organobismuto, especialmente el neodecanoato de bismuto o el oleato de bismuto, parecen dar problemas de procesamiento debido a su menor compatibilidad cuando se añaden en general en la mezcla de polioli. Se sabe además que el catalizador de organoestaño es principalmente efectivo para proporcionar un curado efectivo al final de la reacción de polimerización, mientras que el catalizador de organobismuto proporciona un curado

inicial rápido.

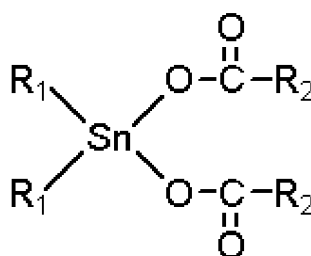
Los inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que la cantidad de catalizadores de organobismuto, en particular los catalizadores de organobismuto (III), podría reducirse aún más o incluso omitirse reemplazándolos completamente por catalizadores de organoestaño. Debido al hecho de que se puede aplicar una primera capa delgada de poliuretano alifático y se proporciona un curado acelerado aplicando una mezcla de reacción de poliuretano aromático sobre la primera capa de poliuretano alifático, se descubre que ya no es necesario que se produzca un curado inicial rápido para evitar el escape de la primera mezcla de reacción de poliuretano sobre la superficie del molde bajo la influencia de la fuerza de gravitación. De este modo, la emisión de compuestos orgánicos volátiles podría reducirse aún más.

Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un componente catalítico (C1) en la primera mezcla de reacción de poliuretano comprende un catalizador de organobismuto (III) en una cantidad menor que 0,5 partes, preferiblemente menor que 0,4 partes, preferiblemente menor que 0,3 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1).

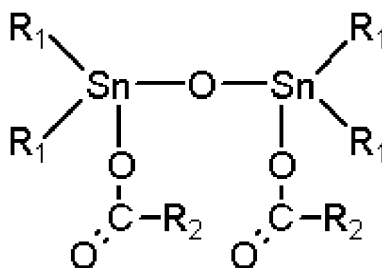
Según una realización más preferida, la primera mezcla de reacción de poliuretano está sustancialmente libre de un catalizador de organobismuto (III).

Para el propósito de la presente invención, la expresión "de un catalizador de organobismuto (III)" significa que el contenido del catalizador de organobismuto (III), con respecto al peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano, es menor que 100 ppm, en particular menor que 50 ppm, más específicamente menor que 10 ppm.

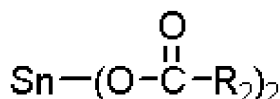
Los inventores han descubierto que, en ausencia de un catalizador de organobismuto (III), el al menos un componente catalítico (C1) en la primera mezcla de reacción de poliuretano preferiblemente comprende o consiste esencialmente en al menos un catalizador de organoestaño (II o IV) correspondiente a la siguiente fórmula (II):



a la siguiente fórmula (III):



o a la siguiente fórmula (IV)



en donde: R₁ es un grupo alquilo C₁ - C₈; y

R₂ es cualquiera de:

un grupo alquilo o alqueno C₇ - C₁₉ lineal o ramificado, o

un grupo alquilo o alqueno C₁ - C₁₉ lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquilo o alqueno C₇ - C₁₉, sustituido con al menos un grupo reactivo con isocianato, en particular con uno o más grupos OH-, NH y/o NH₂.

Los catalizadores de organoestaño preferidos se seleccionan de catalizador de dialcanoato de dialquil estaño tal como

dineodecanoato de dimetilestaño, particularmente, dineodecanoato de dioctilestaño, dioleato de dimetilestaño y similares. El dioleato de dimetilestaño se prefiere especialmente debido a su mayor actividad y proporciona tiempos de gel y pegajosidad muy cortos, así como buena solubilidad en sistemas de poliuretano.

- 5 Si se desea, dichos catalizadores de organoestaño (II o IV), como se ha descrito anteriormente, pueden usarse en cantidades ligeramente más altas sin aumentar la emisión de compuestos orgánicos volátiles, en cantidades que van de 0,4 % en peso a 2,0 % en peso, preferiblemente de 0,4 % en peso a 1,5 % en peso, más preferiblemente de 0,8 % en peso a 1,2 % en peso, con respecto al peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano.

- 10 La primera mezcla de reacción de poliuretano puede comprender, además, opcionalmente otros ingredientes, tales como un colorante, como particularmente un tinte y/o un pigmento, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores de calor, estabilizadores de pH, antioxidantes, un eliminador de ácido, adyuvantes de procesamiento, agentes nucleantes, un lubricante interno y/o un lubricante externo, retardantes de llama, un agente supresor de humo, un agente antiestático, un agente antibloqueo, agentes de deslustrado, agentes tixotrópicos (p. ej., sílice amorfa), cargas, tales como partículas de arcilla y/o aditivos de conductividad tales como negro de carbono y nanofibrillas de carbono. Estas cargas pueden, en caso necesario, aumentar sustancialmente la densidad de la primera capa de poliuretano alifático.

15 Cuando uno o más ingredientes están presentes, su peso total, basado en el peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano, suele ser menor que 30 %, preferiblemente menor que 20 %, y más preferiblemente menor que 10 %.

- 20 Como se ha dicho, la segunda mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos un compuesto de isocianato aromático (A2) y al menos un componente reactivo con isocianato (B2).

- Ejemplos no limitativos de compuestos de isocianato aromático (A2) en particular incluyen diisocianatos que tienen estructuras aromáticas de anillo cerrado, tales como isocianatos basados en MDI (p. ej., diisocianato de difenilmetano (MDI) y sus mezclas, variantes y prepolímeros modificados) e isocianatos basados en TDI (p. ej., diisocianato de tolueno (TDI) y sus mezclas, variantes modificadas y prepolímeros). Prepolímero de diisocianato de difenilmetano (prepolímero de MDI) o difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), o isómeros mixtos de MDI o mezclas de los anteriores, están disponibles en el mercado de BASF Elastogran (Lupranat), Dow Chemical Company (Isonate), Bayer (Desmodur) o Huntsman (Suprasec).

Los compuestos de isocianato aromático preferidos (A2) son isocianatos basados en MDI, tal como MDI polimérico (bruto), "MDI puro", uretonimina - MDI puro modificado o prepolímeros basados en MDI.

- 30 El al menos un componente reactivo con isocianato (B2) comprende principalmente los mismos compuestos que contienen hidrógeno activo (b1) y extensores de cadena y/o reticulantes (b3) que los compuestos que contienen hidrógeno activo (b1) y extensores de cadena y/o reticulantes (b3) comprendidos en el al menos un componente reactivo con isocianato (B2), como se ha detallado anteriormente.

- 35 Se entiende además que todas las definiciones y preferencias descritas para los compuestos que contienen hidrógeno activo (b1) y los extensores de cadena y/o reticulantes (b3) anteriores se aplican igualmente para esta realización y todas las realizaciones adicionales, como se describe a continuación.

- 40 Los inventores han descubierto ahora que la densidad promedio reducida de la segunda capa de poliuretano aromático, como se ha detallado anteriormente, se puede lograr cuando uno o más extensores de cadena (b3) seleccionados del grupo que consiste en propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol, preferiblemente butanodiol, se usaba en una cantidad ligeramente aumentada, en particular en una cantidad que varía de 4,5 partes a 15 partes, preferiblemente de 5 partes a 12 partes, más preferiblemente de 6 partes a 10 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B2).

- 45 Debido a las propiedades específicas de los compuestos de isocianato aromático (A2), como se ha detallado anteriormente, generalmente no se requiere que la segunda mezcla de reacción de poliuretano comprenda además un flexibilizador, un iniciador de amina o cualquier otro ingrediente.

Si se desea, los mismos componentes catalizadores (C1), flexibilizadores (b2), iniciadores de amina (b4) u otros ingredientes, como se ha descrito anteriormente, pueden estar comprendidos en la segunda mezcla de reacción de poliuretano.

- 50 Se entiende además que todas las definiciones y preferencias descritas anteriormente para los componentes catalizadores (C1), flexibilizadores (b2), iniciadores de amina (b4) y otros ingredientes se aplican igualmente para esta realización y todas las realizaciones adicionales, como se describe a continuación.

La primera y segunda mezclas de reacción de poliuretano están sustancialmente libres de disolvente o contienen solo una cantidad muy limitada de disolvente, en particular menos del 5 % (en peso) y preferiblemente menos del 3 % (en peso).

La invención también se refiere a un método para fabricar el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto que tiene un módulo de flexión promedio, medido de acuerdo con ASTM D790-03, menor que 35 MPa, como se ha detallado anteriormente, en donde dicho método comprende las etapas de:

5 Etapa 1. pulverizar la primera mezcla de reacción de poliuretano sobre una superficie del molde usando una pistola pulverizadora con una boquilla pulverizadora, formando así la primera capa de poliuretano alifático, preferiblemente la pulverización se lleva a cabo utilizando una pistola pulverizadora con una boquilla pulverizadora sin aire, en donde la temperatura de dicha primera mezcla de reacción de poliuretano en la boquilla pulverizadora es mayor que 60 °C, preferiblemente igual o mayor que 70 °C, más preferiblemente igual o mayor que 75 °C, y en donde dicha primera mezcla de reacción de poliuretano se pulveriza fuera de la boquilla a un caudal de entre 1 y 20 g/s, preferiblemente a un caudal de entre 2 y 13 g/s, y más preferiblemente a un caudal de entre 5 y 10 g/s.

10 Etapa 2. pulverizar la segunda mezcla de reacción de poliuretano, sobre al menos una parte de la primera capa de poliuretano alifático, formando así la segunda capa de poliuretano aromático, que se adhiere a la primera capa de poliuretano alifático, en donde dicha pulverización se lleva a cabo en presencia de un gas presurizado, en particular gas nitrógeno, y el gas presurizado, en particular gas nitrógeno, se suministra a la boquilla pulverizadora en una cantidad de al menos 0,075, preferiblemente al menos 0,15 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, suministrándose el gas presurizado, en particular gas nitrógeno, preferiblemente a la boquilla pulverizadora en una cantidad de menos de 1,5 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, más preferiblemente en una cantidad menor que 1,1 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano y, lo más preferiblemente, en una cantidad menor que 0,75 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, y Etapa 3. eliminar el revestimiento de poliuretano compuesto que comprende la primera capa de poliuretano alifático y la segunda capa de poliuretano aromático de la superficie del molde después de haber permitido que se curen la primera y segunda mezclas de reacción de poliuretano.

20 Según ciertas realizaciones de la presente invención, la primera capa de poliuretano alifático, como se ha detallado anteriormente, hecha a partir de la primera mezcla de reacción de poliuretano, puede fabricarse en la Etapa 1 del método mediante técnicas de pulverización, como se describe en los documentos EP-B-0 303 305, EP-B-0 389 014 y EP-B-1 638 696.

25 Según ciertas realizaciones de la presente invención, la segunda capa de poliuretano aromático, como se ha detallado anteriormente, hecha de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, como se ha detallado anteriormente, puede aplicarse sobre al menos una parte de la primera capa de poliuretano alifático mediante técnicas de pulverización, como se describe en los documentos EP-B-0 303 305, EP-B-0 389 014 y EP-B-1 638 696.

30 La pulverización de la primera y segunda mezclas de reacción de poliuretano en la Etapa 1 y la Etapa 2 del método de la presente invención se lleva a cabo ventajosamente usando pistolas pulverizadoras con boquillas de pulverización como se describe particularmente en el documento WO 2008/148419 y como se describe particularmente en el documento WO 2005/000481. Esto se puede hacer con la misma pistola pulverizadora o con diferentes pistolas pulverizadoras, preferiblemente con diferentes pistolas pulverizadoras.

35 La pulverización de la primera mezcla de reacción de poliuretano en la Etapa 1. se lleva a cabo utilizando una pistola pulverizadora con una boquilla pulverizadora sin aire como se describe particularmente en el documento WO 2008/148419 que permite pulverizar la mezcla de reacción a caudales muy bajos.

40 La pulverización de la segunda mezcla de reacción de poliuretano en la Etapa 2 se lleva a cabo en presencia de un gas presurizado, en particular gas nitrógeno, utilizando una pistola pulverizadora como se describe particularmente en el documento WO 2005/000481.

45 En general, los componentes de isocianato y los componentes reactivos con isocianato se dosifican desde tanques agitadores, mediante dos bombas diferentes. Antes de ser mezclados en la pistola pulverizadora, provista de una boquilla pulverizadora, dichos componentes de reacción se calientan a la temperatura deseada en intercambiadores de calor.

50 Los inventores han descubierto que al aumentar la temperatura de la primera mezcla de reacción de poliuretano en la boquilla pulverizadora que la mezcla de reacción, cuando se pulveriza, tiene una viscosidad reducida. Esto permite formar la primera capa de poliuretano alifático que tiene un espesor de capa delgada uniforme, como se ha definido en detalle anteriormente, y que tiene una porosidad reducida. La porosidad es uno de los problemas superficiales más críticos en las aplicaciones de pulverización, y es causada principalmente por el aire o la humedad atrapados en las gotas de pulverización, formando así pequeños poros. La porosidad se vuelve más crítica cuando se pulverizan capas que tienen un espesor muy bajo. Se requiere la optimización de los parámetros del proceso para mantener la porosidad a un nivel aceptable.

55 Según la Etapa 1. del método de la presente invención, la temperatura de la primera mezcla de reacción de poliuretano en la boquilla pulverizadora es mayor que 60 °C, preferiblemente mayor que 70 °C, más preferiblemente mayor que 75 °C. Ventajosamente, la temperatura de la primera mezcla de reacción de poliuretano en la boquilla pulverizadora es menor que 120 °C, preferiblemente menor que 110 °C, más preferiblemente menor que 90 °C.

Según la Etapa 1. del método de la presente invención, la primera mezcla de reacción de poliuretano se pulveriza fuera de la boquilla a un caudal de entre 1 y 20 g/s, preferiblemente a un caudal de entre 2 y 13 g/s, y más preferiblemente a un caudal de entre 5 y 10 g/s.

- 5 Según una realización preferida en el método de la presente invención, la superficie del molde se calienta para acelerar el curado de la primera y segunda mezclas de reacción de poliuretano, en particular a una temperatura de entre 30 y 100 °C, y preferiblemente a una temperatura de entre 60 y 65 °C.

Según una realización preferida en la Etapa 2 del método de la presente invención, la pulverización de la segunda mezcla de reacción de poliuretano se inicia como mucho 90 segundos, preferiblemente como mucho 60 segundos después de haber dejado de pulverizar la primera mezcla de reacción de poliuretano.

- 10 Como ya se ha mencionado anteriormente, la densidad promedio reducida de la segunda capa de poliuretano aromático, como se ha detallado anteriormente, se puede lograr aumentando el nivel de gas presurizado, en particular el nivel de nitrógeno (N₂), durante la pulverización de la segunda capa de poliuretano aromático del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto, como se detalla más adelante.

- 15 El gas presurizado, en particular gas nitrógeno, se puede añadir a la segunda mezcla de reacción de poliuretano después de la etapa de mezcla para que se pulverice en forma de espuma fuera de la boquilla o durante la etapa de mezclado o antes de mezclar la mezcla de reacción en la mezcladora estática o, alternativamente, añadiendo el gas presurizado a los componentes del isocianato y/o los componentes del componente reactivo con isocianato.

- 20 Según una realización preferida en la Etapa 2 del método de la presente invención, el gas presurizado, en particular gas nitrógeno, se suministra a la boquilla pulverizadora en una cantidad de al menos 0,075 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, preferiblemente al menos 0,15 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, más preferiblemente al menos 0,30 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, incluso más preferiblemente al menos 0,35 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano y el gas presurizado, en particular gas nitrógeno, suministrándose preferiblemente a la boquilla pulverizadora en una cantidad de menos de 1,5 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, más preferiblemente en una cantidad menor que 1,1 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano y lo más preferiblemente en una cantidad menor que 0,75 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano.

- 30 Antes de retirar el revestimiento de poliuretano compuesto de la superficie del molde en la Etapa 3. del método, también es posible someter dicho revestimiento de poliuretano compuesto a un denominado proceso de espumado de respaldo directo. En dicho proceso, se vierte una formulación de espuma de poliuretano o se aplica de otro modo sobre la parte posterior de la segunda capa de poliuretano aromático y se deja espumar entre el revestimiento y un sustrato rígido para que el revestimiento se adhiera al sustrato rígido a través de esta capa de espuma intermedia. Esta capa de espuma de respaldo es preferiblemente una capa de espuma semirrígida, de modo que forma un cojín sólido suficiente frente al sustrato rígido para proporcionar cierta protección al conductor del automóvil y a cualquier pasajero en caso de choques.

- 40 La invención también se refiere al uso del revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la invención para la fabricación de artículos conformados o al menos partes de los mismos, tal como, en particular, aplicaciones de partes interiores de automóviles, tales como paneles de puertas, paneles laterales, consolas, pilares, estanterías para paquetes del portón trasero y salpicaderos, así como aplicaciones no automotrices tales como mobiliario, incluyendo sillas.

Dichos artículos conformados o al menos partes de los mismos, son también un aspecto de la presente invención.

Ejemplos:

La invención se describirá ahora con más detalles con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es meramente ilustrativo y no pretende limitar el alcance de la invención.

- 45 Todos los contenidos en estos ejemplos se dan en partes en peso, a menos que se indique otra cosa.

Las siguientes materias primas se han utilizado en los ejemplos:

- P11: óxido de polialquileño iniciado con glicerol (EO, PO) que tiene un peso equivalente de aproximadamente 1600 y un contenido primario de OH del 85 %
- MEG: monoetilenglicol
- 50 - DEOA: dietanolamina
- DGA: diglicolamina
- AO: mezcla de antioxidancia

ES 2 810 826 T3

- CP: pasta de color
- BK: catalizador de Bi orgánico
- TP28: trómero de diisocianato de isofozona (IPDI) disuelto en IPDI (28 % de NCO)
- P500: metoxi-polietilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 500
- 5 - TK500: catalizador de organoestaño
- BDO: 1,4-butanodiol
- Suprasec 2029: MDI puro modificado con uretonimina (24,1 % NCO)
- ADD: paquete de aditivos que comprende un estabilizador, un eliminador de agua
- CAT: mezcla de un catalizador orgánico de Bi y un catalizador orgánico de Sn

10 **Métodos de ensayo**

- Densidad (kg/m³): ISO1183-1 (05-2012)
- Módulo de flexión (MPa): ASTM D790-I B (04-2010)
- Resistencia a la tracción (N/mm²): NBN EN ISO 527 3/2/100 (08-1995)
- Resistencia al desgarro (N/cm): ISO 34-1-B (b) (06-2015)

15 **Tabla 1: Formulaciones de los ejemplos 1 y 2, y del ejemplo comparativo 1**

		Ej. Comp. 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
primera capa de PU alifático				
formulación	P11	76	86	76
	MEG	4	4	4
	DGA	0	1,5	0
	DEOA	6	5	6
	CP	10	10	10
	AO	1,0	1,0	1,2
	ADD	6,3	6,3	6,3
	BK	0,35	0,35	0
	TP28	58	58	58
	P500	0	5	5
	TK500	0,7	0,7	2
espesor promedio		0,5 mm	0,5 mm	0,35 mm
densidad promedio		1000 kg/m ³	1000 kg/m ³	1000 kg/m ³
peso promedio por unidad de superficie		500 g/m ²	500 g/m ²	350 g/m ²
segunda capa de PU aromático				
formulación	P11	80	80	80
	BDO	0	5	7
	MEG	8	8	8

	CAT	0,12	0,12	0,12
	ADD	6,3	6,3	6,3
	Suprasec 2029	56	77	86
espesor promedio		0,5 mm	0,5 mm	0,65 mm
densidad promedio		1000 kg/m ³	500 kg/m ³	400 kg/m ³
peso promedio por unidad de superficie		500 g/m ²	250 g/m ²	260 g/m ²

Tabla 2: Parámetros de procesamiento

	Ej. Comp. 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Temperatura de PU alifático en boquilla pulverizadora	65 °C	65 °C	80 °C
Caudal de pulverización de la mezcla de PU alifático	13-14 g/s	13-14 g/s	10-11 g/s
Dosificación de N₂ en capa aromática	0	0,34 mmol por g de mezcla de PU aromático	0,43 mmol por g de mezcla de PU aromático

Tabla 3: Propiedades del revestimiento compuesto obtenido a partir de las formulaciones de la Tabla 1

	Ej. Comp. 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
espesor promedio	1 mm	1 mm	1 mm
peso promedio por unidad de superficie	1000 g/m ²	750 g/m ²	610 g/m ²
resistencia a la tracción	5 N/mm ²	3,6 N/mm ²	3,5 N/mm ²
resistencia al desgarro	15 N/m	10 N/m	10 N/m
módulo de flexión	35 MPa	25 MPa	20 MPa

5

Estos resultados muestran que el peso promedio por unidad de superficie de los revestimientos compuestos según la invención podría reducirse significativamente mientras se mantienen valores suficientemente altos para las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, resistencia al desgarro, módulo de flexión) de los mismos.

10 En el ejemplo 1, la densidad de la capa de PU aromático se redujo a la mitad usando gas N₂ a una dosificación de 0,34 mmol/g PU. En el ejemplo 2, la densidad de la capa aromática se redujo aún más usando una dosificación de gas N₂ aún mayor. Al usar un mayor contenido de BDO, las propiedades mecánicas del revestimiento compuesto podrían mantenerse en el nivel requerido. De manera adicional, la capa de PU alifático podría aplicarse en una capa mucho más delgada aumentando la temperatura de la mezcla de reacción de PU en la boquilla. Sorprendentemente, esta capa superior de PU alifático más delgada en combinación con una capa aromática más gruesa pero más ligera, 15 dio lugar a revestimientos compuestos de PU con una disminución sustancial de peso, mientras que tenían una flexibilidad muy alta y mantenían las propiedades mecánicas requeridas. A pesar del espesor muy bajo de la capa superior de PU alifático, la porosidad no se vio afectada negativamente. Esto significa que los revestimientos superficiales obtenidos aún tienen el nivel requerido de calidad de superficie, es decir, sin defectos en la superficie.

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto que tiene un módulo de flexión promedio, medido de acuerdo con ASTM D790-03, menor que 35 MPa; comprendiendo dichos revestimientos de poliuretano elastomérico compuestos:

- 5 - una primera capa de poliuretano alifático hecha de una primera mezcla de reacción de poliuretano en donde dicha primera mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos un compuesto de isocianato (A1) que tiene al menos dos grupos NCO que no están unidos directamente a un grupo aromático, al menos un componente reactivo con isocianato (B1) y al menos un componente catalítico (C1) en donde el componente catalítico (C1) comprende plomo en un contenido menor que 100 ppm, con respecto al peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano,
- 10 - una segunda capa de poliuretano aromático hecha de una segunda mezcla de reacción de poliuretano en donde dicha segunda mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos un compuesto de isocianato aromático (A2) y al menos un componente reactivo con isocianato (B2)

15 caracterizado por que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto tiene un peso promedio por unidad de superficie igual o menor que 750 g/m² y la segunda capa de poliuretano aromático tiene un segundo peso promedio por unidad de superficie de menos de 300 g/m².

2. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto tiene un peso promedio por unidad de superficie igual o menor que 700 g/m², preferiblemente igual o menor que 680 g/m², más preferiblemente igual o menor que 630 g/m².

20 3. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la segunda capa de poliuretano aromático tiene un segundo peso promedio por unidad de superficie de menos de 270 g/m².

4. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la densidad promedio de la segunda capa de poliuretano aromático es igual o menor que 550 kg/m³, preferiblemente igual o menor que 500 kg/m³, más preferiblemente igual o menor que 450 kg/m³, incluso más preferiblemente igual o menor que 400 kg/m³.

5. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la primera capa de poliuretano alifático tiene una densidad promedio de al menos 600 kg/m³, preferiblemente de al menos 700 kg/m³ y más preferiblemente de al menos 800 kg/m³.

30 6. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la primera capa de poliuretano alifático tiene un espesor promedio igual o menor que 0,50 mm, preferiblemente igual o menor que 0,45 mm y más preferiblemente igual o menor que 0,40 mm.

7. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende:

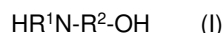
- 35 (b1) uno o más compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen: grupos funcionales que comprenden hidroxilo, grupos amina y/o tiol; una funcionalidad nominal de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4; y un peso equivalente de entre 200 y 4000, preferiblemente de entre 800 y 2000;
- (b2) opcionalmente, uno o más flexibilizadores que contienen hidrógeno activo que reducen el módulo de flexión de la primera capa de poliuretano alifático, que tienen un peso molecular entre 76 y 5000, y que contienen solo un grupo reactivo con isocianato que reaccionará con un grupo isocianato del compuesto de isocianato (A1);
- 40 (b3) uno o más extensores de cadena y/o reticulantes que solo tienen grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50 % de los cuales son grupos hidroxilo primarios, una funcionalidad de 2 a 6; y
- (b4) uno o más iniciadores de amina que forman un sistema co-catalítico con el componente catalítico (C1), que tienen una funcionalidad de 2 a 6 y un peso equivalente menor o igual a 200 y que comprenden al menos un grupo NH₂- o NH- alifático o alicíclico.

8. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 7, caracterizado por que uno o más flexibilizadores (b2) están comprendidos en al menos un componente reactivo con isocianato (B1) en una cantidad igual o mayor que 1 parte, preferiblemente igual o mayor que 2 partes, más preferiblemente igual o mayor que 3 partes, incluso más preferiblemente igual o mayor que 4 partes, y el uno o más flexibilizadores (b2) están comprendidos en el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) en una cantidad preferiblemente igual o menor que 15 partes, más preferiblemente igual o menor que 10 partes, incluso más preferiblemente igual o menor que 8 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1).

9. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, caracterizado

por que los iniciadores de amina (b4) son iniciadores de amina de reticulación (b4) que tienen una funcionalidad de al menos 3 pero inferior o igual a 6.

- 5 10. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, caracterizado por que el al menos un componente reactivo con isocianato (B1) comprende iniciadores de amina extensores en una cantidad menor que 5,0 % en peso, con respecto al peso total de la primera mezcla de reacción de poliuretano en donde dichos iniciadores de amina de extensión tienen una funcionalidad de 2 y un peso molecular de menos de 300 y que corresponden a la fórmula (I):



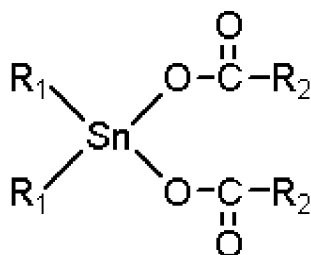
en donde:

- 10 R^1 es H o una cadena de hidrocarburo cíclico o acíclico, que está sustituido o no, y que comprende uno o más heteroátomos o no, siendo R^1 preferiblemente H o un grupo alquilo C_1 a C_6 ; y

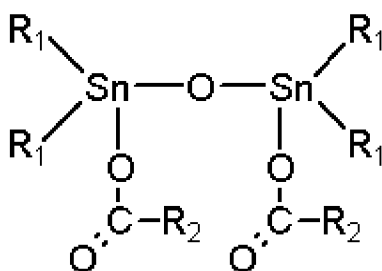
R^2 es una cadena de hidrocarburo cíclico o acíclico que está sustituido o no, que comprende uno o más heteroátomos, tales como un átomo de O, S o N, o no, y que comprende una cadena principal que une el grupo amino con el grupo hidroxilo y que contiene al menos dos átomos de carbono.

- 15 11. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el al menos un componente catalítico (C1) en la primera mezcla de reacción de poliuretano comprende un catalizador de organobismuto (III) en una cantidad menor que 0,5 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B1).

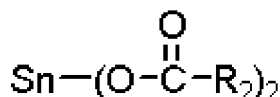
- 20 12. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 11, caracterizado por que el al menos un componente catalítico (C1) en la primera mezcla de reacción de poliuretano preferiblemente comprende o consiste esencialmente en al menos un catalizador de organoestaño (II o IV) correspondiente a la siguiente fórmula (II):



a la siguiente fórmula (III):



- 25 o a la siguiente fórmula (IV)



en donde:

R_1 es un grupo alquilo C_1 - C_8 ; y

R_2 es cualquiera de: un grupo alquilo o alquenilo C_7 - C_{19} lineal o ramificado, o

- 30 un grupo alquilo o alquenilo C_1 - C_{19} lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo C_7 - C_{19} , sustituido con al menos un grupo reactivo con isocianato, en particular con uno o más grupos OH-, NH y/o NH_2 .

13. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el al menos un componente reactivo con isocianato (B2) comprende:

- (b1) uno o más compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen: grupos funcionales que comprenden hidroxilo, grupos amina y/o tiol; una funcionalidad nominal de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4; y un peso equivalente de entre 200 y 4000, preferiblemente de entre 800 y 2000; y
- (b3) uno o más extensores de cadena y/o reticulantes que solo tienen grupos hidroxilo como grupos funcionales, al menos 50 % de los cuales son grupos hidroxilo primarios, una funcionalidad de 2 a 6.

14. El revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto según la reivindicación 13, caracterizado por que el extensor de cadena (b3) se selecciona del grupo que consiste en propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol, preferiblemente butanodiol y está presente en una cantidad que varía de 4,5 partes a 15 partes, preferiblemente de 5 partes a 12 partes, más preferiblemente de 6 partes a 10 partes, con respecto a 100 partes en peso de los compuestos reactivos con isocianato (B2).

15. Un método para fabricar el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto que tiene un módulo de flexión promedio, medido de acuerdo con ASTM D790-03, menor que 35 MPa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que dicho método comprende las etapas de:

Etapa 1. pulverizar la primera mezcla de reacción de poliuretano sobre una superficie del molde usando una pistola pulverizadora con una boquilla pulverizadora, formando así la primera capa de poliuretano alifático, preferiblemente la pulverización se lleva a cabo utilizando una pistola pulverizadora con una boquilla pulverizadora sin aire, en donde la temperatura de dicha primera mezcla de reacción de poliuretano en la boquilla pulverizadora es mayor que 60 °C, preferiblemente igual o mayor que 70 °C, más preferiblemente igual o mayor que 75 °C, y en donde dicha primera mezcla de reacción de poliuretano se pulveriza fuera de la boquilla a un caudal de entre 1 y 20 g/s, preferiblemente a un caudal de entre 2 y 13 g/s, y más preferiblemente a un caudal de entre 5 y 10 g/s.

Etapa 2. pulverizar la segunda mezcla de reacción de poliuretano, sobre al menos una parte de la primera capa de poliuretano alifático, formando así la segunda capa de poliuretano aromático, que se adhiere a la primera capa de poliuretano alifático, en donde dicha pulverización se lleva a cabo en presencia de un gas presurizado, en particular gas nitrógeno, y el gas presurizado, en particular gas nitrógeno, se suministra a la boquilla pulverizadora en una cantidad de al menos 0,075, preferiblemente al menos 0,15 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, el gas presurizado, en particular gas nitrógeno, suministrándose preferiblemente a la boquilla pulverizadora en una cantidad de menos de 1,5 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, más preferiblemente en una cantidad menor que 1,1 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano y lo más preferiblemente en una cantidad menor que 0,75 mmol por gramo de la segunda mezcla de reacción de poliuretano, y

Etapa 3. eliminar el revestimiento poliuretano compuesto que comprende la primera capa de poliuretano alifático y la segunda capa de poliuretano aromático de la superficie del molde después de haber dejado curar la primera y la segunda mezclas de reacción de poliuretano.

16. Artículos conformados o al menos partes de los mismos que comprenden el revestimiento de poliuretano elastomérico compuesto que tiene un módulo de flexión promedio, medido de acuerdo con ASTM D790-03, menor que 35 MPa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.