

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 379**

51 Int. Cl.:

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

**C08L 75/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09715744 .0**

96 Fecha de presentación: **13.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2247452**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **ARTÍCULOS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE PREPOLÍMEROS BAJOS EN DIFENILMETANO DIISOCIANATO LIBRE.**

30 Prioridad:  
**25.02.2008 US 36939**  
**08.09.2008 US 206534**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

73 Titular/es:  
**Chemtura Corporation**  
**199 Benson Road**  
**Middlebury, CT 06749, US**

72 Inventor/es:  
**NYBAKKEN, George, H.;**  
**PALINKAS, Richard, L.;**  
**LASKOWITZ, Ian y**  
**PETER, Thomas, H.**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabe**

**ES 2 368 379 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

Artículos de elastómeros de poliuretano a partir de prepolímeros bajos en difenilmetano diisocianato libre

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a la preparación de artículos de elastómero de poliuretano a partir de una mezcla pre-polimérica que comprende el producto de reacción de poliol, tal como un poliéster, poliéter o policaprolactona (PCL), y difenilmetano diisocianato (MDI) y, más específicamente, mezclas pre-poliméricas que contienen del 2,0% en peso al 5,0% en peso del monómero de MDI libre.

**Antecedentes de la invención**

[0002] Los elastómeros de poliuretano industriales están basados en prepolímeros de poliuretano fabricados haciendo reaccionar polioles con cantidades molares en exceso de monómeros de diisocianato. Los monómeros de diisocianato incluyen diisocianatos aromáticos, tales como difenilmetano diisocianato (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de 3,3'-bitolueno (TODI) y diisocianato de para-fenileno (PPDI) y diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de 1,6-hexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y metilen bis (p-ciclohexil isocianato) ( $H_{12}$ MDI).

[0003] Más habitualmente, los monómeros de diisocianato aromáticos, tales como MDI o TDI, se usan en los prepolímeros de poliuretano porque los diisocianatos alifáticos generalmente van acompañados de una disminución en las propiedades mecánicas. La presencia de un isocianato aromático en el segmento duro produce una cadena polimérica más rígida, con un mayor punto de fusión. También, los diisocianatos alifáticos, así como TODI y PPDI, son más costosos que TDI y MDI. Sin embargo, el uso de monómero de diisocianato en exceso deja monómero no reaccionado residual, dando como resultado cuestiones de higiene industrial potenciales.

[0004] Se sabe bien que tanto el contacto con la piel como la inhalación de monómeros de diisocianato debe evitarse cuidadosamente. Hay diversos métodos de destilación conocidos para reducir el contenido de monómero de diisocianato libre en mezclas pre-poliméricas de poliuretano a niveles de menos del 2% en peso. La destilación de monómeros de diisocianato alifáticos comunes a partir de mezclas pre-poliméricas es mucho más fácil debido a sus menores puntos de ebullición y su estabilidad térmica mucho mayor. Se conocen diversos métodos para reducir los niveles de TDI no reaccionado en mezclas pre-poliméricas por debajo del 0,1% en peso de monómero residual. También se conocen métodos de reducción del nivel de MDI no reaccionado en mezclas pre-poliméricas.

[0005] Aunque se sabe cómo reducir los niveles de MDI y TDI a niveles muy bajos, debido a sus toxicidades asociadas, los efectos de la presencia de MDI libre y TDI libre durante el procedimiento de curado sobre el artículo de elastómero de poliuretano formado finalmente no se han explorado enteramente.

40 **Breve resumen de la invención**

[0006] En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo de elastómero de poliuretano que tiene las siguientes propiedades: un valor de Texus Flex al 30% mayor de 10.000 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-3629-99; y una  $\tan \delta$  mínima a 30-160 °C de 0,010 a 0,025. El artículo de elastómero de poliuretano tiene también las siguientes propiedades adicionales: una propiedad de resistencia a desgarro de 26,3 a 78,8 N/mm (150 a 450 pli), de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938 y una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup> de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963.

[0007] En una realización, el artículo de elastómero de poliuretano se forma a partir de una mezcla pre-elastomérica que comprende una mezcla pre-polimérica, por ejemplo, un prepolímero de policaprolactona, prepolímero de poliéster o prepolímero de poliéter, y un prolongador de cadena, por ejemplo, un poliol o diamina. La mezcla pre-elastomérica comprende también del 2,0% en peso al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,75% en peso de difenilmetano diisocianato libre.

[0008] Los artículos de elastómero de poliuretano de acuerdo con el primer aspecto pueden tener un espesor en los tres ejes de 10,2 cm a 493 cm, y pueden formar un artículo que pesa de 225 kg a 7.000 kg. En una realización, los artículos son una cubierta no neumática capaz de soportar de 9.000 kg a 91.000 kg, y es adecuada para vehículos todo terreno (OTR).

[0009] En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo de elastómero de poliuretano que tiene las siguientes propiedades: valor de Texus Flex al 30% mayor de 10.000 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-3629-99, y una propiedad de resistencia a desgarro de 26,3 a 78,8 N/mm, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938. Dichos artículos pueden tener también una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963. Estos artículos pueden denominarse también cubiertas no neumáticas adecuadas para vehículos OTR.

**[0010]** En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo de poliuretano a medida que comprende el producto de reacción de una mezcla pre-polimérica que comprende un prepolímero de policaprolactona y un difenilmetano diisocianato, en el que la mezcla pre-polimérica comprende el difenilmetano diisocianato en una cantidad del 2,0% en peso al 1,0% en peso, y un prolongador de cadena, en el que el artículo tiene un espesor en los tres ejes de 10,2 cm a 493 cm. De nuevo, estos artículos pueden ser neumáticos adecuados para vehículos OTR.

**[0011]** En un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un elastómero de poliuretano, que comprende proporcionar una mezcla pre-polimérica que comprende un prepolímero de policaprolactona y un difenilmetano diisocianato, en el que la mezcla pre-polimérica comprende el difenilmetano diisocianato en una cantidad del 2,0% en peso al 5,0% en peso; mezclar la mezcla pre-polimérica con un prolongador de cadena para formar una mezcla pre-elastomérica; y curar la mezcla pre-elastomérica para formar el elastómero de poliuretano. En una realización, una mezcla de la mezcla pre-polimérica y el prolongador de cadena forma una mezcla pre-elastomérica que tiene un tiempo de empleo útil de 1 a 35 días a 70 °C.

**[0012]** En un primer aspecto de la presente invención, se proporcionan proporciona un procedimiento para fabricar un elastómero de poliuretano que comprende mezclar una primera mezcla pre-polimérica de masa *A* y una segunda mezcla pre-polimérica de masa *B*, comprendiendo dicha primera mezcla pre-polimérica una primera policaprolactona y un *X*% en peso de difenilmetano diisocianato libre, y comprendiendo dicha segunda mezcla pre-polimérica una segunda policaprolactona y un *Y*% en peso de difenilmetano diisocianato libre, y en el que *A*, *B*, *X* e *Y* se seleccionan de tal manera que  $(AX+BY)/(A+B)$  es de 2,0 a 5,0, y curar las mezclas pre-poliméricas primera y segunda combinadas con un prolongador de cadena, para formar dicho elastómero de poliuretano.

## 25 Breve descripción de los dibujos

**[0013]** Los anteriores y otros objetos y ventajas de nuestra invención se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción, hecha en relación con el dibujo adjunto de la realización preferida no limitante de las invenciones, en el que los caracteres similares se refieren a partes iguales similares a lo largo de las vistas, y en el que:

30 la Figura 1 es un gráfico de la  $\tan \delta$  de un artículo de elastómero de poliuretano de acuerdo con una realización de la presente invención.

## Descripción detallada de la invención

**[0014]** En una realización, la presente invención se refiere a un artículo de elastómero de poliuretano fabricado a partir de (i) una mezcla pre-polimérica de poliuretano y (ii) un prolongador de cadena. La mezcla pre-polimérica de poliuretano comprende el producto de reacción de un poliol, por ejemplo, un poliéster, un poliéter o una policaprolactona (PCL), y difenilmetano diisocianato (MDI). De acuerdo con una realización preferida, la mezcla pre-polimérica tiene un contenido de MDI libre del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica. El prolongador de cadena, por ejemplo, puede ser un poliol o una diamina.

**[0015]** Se ha descubierto, sorprendente e inesperadamente, que los elastómeros de poliuretano formados a partir de mezclas pre-poliméricas que comprenden un poliol de PCL que tiene estos niveles de MDI libre poseen excelentes propiedades de resistencia a desgarro y resistencia a fatiga, y pueden ser muy adecuados para aplicaciones tales como, por ejemplo, la formación de cubiertas no neumáticas y, en particular, cubiertas no neumáticas todoterreno (OTR). Adicionalmente, se ha descubierto inesperadamente que un poliol de PCL y un prepolímero de MDI mezclados con un curativo que comprende metilendianilina bloqueada (MDA), tal como un complejo MDA-sal, pueden producir mezclas pre-elastoméricas de poliuretano que tienen largas vidas de almacenamiento estables, que son adecuadas para fabricar artículos de elastómero grandes, que tienen secciones gruesas una vez curados. Adicionalmente, se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que los elastómeros de poliuretano formados a partir de mezclas pre-poliméricas que comprenden un poliol de poliéster o de poliéter, que tienen estos niveles de MDI libre, poseen excelentes propiedades de resistencia a desgarro y resistencia a fatiga, que preferentemente son idealmente adecuadas para aplicaciones de cubierta no neumática, tales como aplicaciones de cubierta no neumática para OTR. Además, se ha descubierto inesperadamente que combinar mezclas pre-poliméricas con un curativo que comprende un complejo MDA-sal puede producir mezclas pre-elastoméricas de poliuretano que tienen largas vidas de almacenamiento estables, que son adecuadas para fabricar artículos elastoméricos grandes, que tienen secciones gruesas una vez curados.

**[0016]** Como se emplea en la presente memoria, el término “mezcla pre-polimérica de poliuretano” o “mezcla pre-polimérica” significa el producto de reacción de al menos un poliol con un monómero de diisocianato, es decir, un prepolímero de poliuretano. La mezcla pre-polimérica de poliuretano preferentemente comprende un prepolímero de poliuretano, una cantidad de MDI libre y, opcionalmente, uno o más disolventes o plastificantes. Como se emplea en la presente memoria, el término “MDI libre” se refiere al monómero de MDI no reaccionado o residual, que está en la mezcla pre-polimérica después de la formación del prepolímero de poliuretano (un oligómero terminado en

isocianato formado a partir de la reacción del monómero de MDI y el polioliol), así como MDI que puede añadirse, por ejemplo, “añadirse posteriormente” a la mezcla pre-polimérica después de la etapa de formación del prepolímero de poliuretano. En otro aspecto, la mezcla pre-polimérica y el prolongador de cadena se mezclan entre sí, y se añade MDI libre posteriormente a la mezcla de reacción resultante, pero antes de la formación del poliuretano curado a medida.

**[0017]** Como se emplea en la presente memoria, la expresión “mezcla pre-elastomérica de poliuretano” o “mezcla pre-elastomérica” significa la mezcla de al menos una mezcla pre-polimérica de poliuretano y un prolongador de cadena. En dicha mezcla, el prolongador de cadena preferentemente no cura inmediatamente el prepolímero de poliuretano en la mezcla pre-polimérica y, como resultado, la mezcla permanece sustancialmente estable. Una vez que la mezcla se calienta hasta una temperatura de desbloqueo, el prolongador de cadena cura el prepolímero de poliuretano en la mezcla pre-polimérica para formar un artículo de elastómero de poliuretano.

#### Mezclas pre-poliméricas

**[0018]** Las mezclas pre-poliméricas de poliuretano pueden obtenerse haciendo reaccionar uno o más polioles con el monómero de diisocianato, por ejemplo MDI, por procedimientos conocidos en la técnica. En una realización, el prepolímero se prepara haciendo reaccionar el polioliol con un gran exceso de monómero de diisocianato, por ejemplo MDI, tal como a una relación molar inicial MDI: polioliol mayor de 2:1, por ejemplo, mayor de 4:1 o mayor de 7:1.

**[0019]** Como se usa en la presente memoria, “MDI” significa cualquier estereoisómero de MDI o una mezcla de estereoisómeros de MDI. MDI puede incluir, por ejemplo, metileno bis(4-fenilisocianato). MDI está disponible en el mercado en forma del isómero diisocianato de 4,4'-difenilmetano puro (por ejemplo, Mondur MP, Bayer), y como una mezcla de isómeros (por ejemplo, Mondur ML, Bayer and Lupranate MI, BASF). La forma más preferida es el isómero 4,4' puro.

**[0020]** Generalmente, las mezclas pre-poliméricas de poliuretano pueden formarse a partir de polioles basados en policaprolactona, polioles basados en poliéter, un poliéster o una policaprolactona, que preferentemente tiene un peso molecular (PM) que varía de 200 a 6000, por ejemplo, de 400 a 3000 o de 1000 a 2500. En este contexto, el peso molecular se refiere al peso molecular promedio en número en Dalton. Dichos polioles pueden incluir, por ejemplo, poliéster de ácido adípico, poliéter de óxido de etileno, poliéter de óxido de propileno, poliéter de tetrahidrofurano, policaprolactona (PCL), policarbonato y mezclas de los mismos. En diversas realizaciones opcionales, el polioliol comprende glicoles o trioles que tienen pesos moleculares que varían, por ejemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 400, por ejemplo, de aproximadamente 80 a aproximadamente 300 o de aproximadamente 100 a aproximadamente 200. Dichos glicoles o trioles pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol, isómeros de propilenglicol, isómeros de butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol, poli(tetrametiléter)glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y mezclas de los mismos.

**[0021]** Los polioles representativos incluyen propilenglicol (PPG), tal como Acclaim 4220 (pm = 4037, Bayer MaterialScience), polímero de PPG diol a partir de óxido de propileno (PPG 4000), Acclaim 3201 (pm = 3074, Bayer MaterialScience), PPG-EO diol (copolímero de óxido de propileno y óxido de etileno) (PPG-EO 3000), Arcol R-2744 (pm = 2240, Bayer MaterialScience), PPG diol (PPG 2000), poli(etileno adipato) glicol (PEAG), tal como PEAG 1000 (pm = 980, Chemtura Corporation), PEAG 2000 (pm = 1990, Chemtura Corporation) y PEAG 2500 (pm = 2592, Bayer MaterialScience), poli(trimetilolpropano etileno adipato) glicol (PTEAG), poli(tetrametiléter) glicol (PTMEG de PTMG), tal como Terathane™ 1000 (pm = 994, Invista), Terathane™ 2000 (pm = 2040, Invista), tripropilenglicol (pm = 192, Aldrich Chemical Company, Inc.) y dietilenglicol (pm = 106, Aldrich Chemical).

**[0022]** En una realización preferida, el prepolímero es un prepolímero de PCL. Por ejemplo, en diversas realizaciones, el PCL que se hace reaccionar con isocianato, por ejemplo MDI, para formar el prepolímero de PCL tiene un peso molecular que varía de 200 a 6000, por ejemplo, de 400 a 3000 o de 1000 a 2500. Los PCL representativos incluyen aquellos que tienen un peso molecular promedio de 400 a 3000, tales como Dow TONE 0240, 1241 o 2241; Perstorp CAPA 2043, 2125, 2205, 2201, 2.101A, 2201A, 2304, 3031 o 7201A; o Daicel Placel 220 CP. El PCL se forma típicamente a partir de un iniciador de diol, tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol o PTMEG. Pueden emplearse también trioles, tales como trimetilolpropano como el iniciador. Más específicamente, el PCL puede ser productos Capa™ iniciados en ácido dimetilol propiónico (DMPA) de Perstorp, UK Ltd.

**[0023]** Las mezclas pre-poliméricas representativas que comprenden prepolímero de PCL y MDI libre incluyen, por ejemplo, Vibrathane 8030, Vibrathane 8045, Adiprene LFM2400 y Adiprene LFM2450, que están disponibles en Chemtura Corporation. En algunas realizaciones, la mezcla pre-polimérica puede comprender dos o más de estos materiales.

**[0024]** Adiprene™ LFM 2400 es una mezcla pre-polimérica de PCL terminado en MDI, que tiene un contenido de MDI libre muy bajo (típicamente menor <0,5%), debido a una etapa de eliminación de monómero durante la

fabricación. Adiprene™ LFM 2400 puede curarse con curativos Caytur™ para producir artículos de alto rendimiento, preferentemente que tienen una Dureza Shore de aproximadamente 92A. El contenido de NCO del prepolímero es de aproximadamente el 3,92% y el peso equivalente es de aproximadamente 1072.

5 **[0025]** Adiprene™ LFM 2450 es una mezcla pre-polimérica de PCL terminado en MDI, que tiene un contenido de MDI libre bajo (típicamente de aproximadamente el 3,0% al 4,0%), debido a una etapa de eliminación de monómero durante la fabricación. El contenido de NCO del prepolímero es del 4,35% al 4,55%, y el peso equivalente es de 923 a 966. Adiprene™ LFM 2450 es particularmente adecuado para formar artículos de alto rendimiento, tales como cubiertas no neumáticas industriales, por ejemplo, cubiertas no neumáticas para OTR y ruedas.

10

**[0026]** Vibrathane™ 8030 es una mezcla pre-polimérica de PCL terminada en MDI que, por ejemplo, puede curarse para formar artículos que tienen una dureza Shore de 80A usando 1,4-butanodiol, o curarse a partir de artículos que tienen una Durezas Shore de 92A usando metilendianilina (MDA). El contenido de NCO del prepolímero es del 5,8% al 6,2%, y el peso equivalente de amina es de 678 a 725. No se usa etapa de eliminación de monómero en la preparación de este prepolímero. Como resultado, el contenido de MDI libre de este prepolímero es del 10,0% al 15,0% en peso.

15

**[0027]** En una realización de la presente invención, dos o más mezclas pre-poliméricas de poliuretano pueden combinarse y curarse para formar un elastómero de poliuretano. En este aspecto, dos o más de las mezclas pre-poliméricas de poliuretano pueden comprender prepolímeros de poliuretano formados a partir de un polioliol, por ejemplo PCL, que tienen diferentes pesos moleculares o diferentes niveles de MDI libre entre sí. En otro aspecto, dos o más mezclas pre-poliméricas que se forman a partir de diferentes polioliolos, por ejemplo, tales como un PCL y un PTMEG, se combinan entre sí. En una de estas realizaciones, por ejemplo, la mezcla pre-polimérica comprende un primer prepolímero formado a partir de un primer PCL que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 a 25 1500 y un segundo prepolímero formado a partir de un segundo PCL que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000 o mayor. En otra de dichas realizaciones, la mezcla pre-polimérica combinada comprende un primer prepolímero formado a partir de PCL que tiene un peso molecular de aproximadamente 1250, un segundo prepolímero formado a partir de otro PCL que tiene un peso molecular de aproximadamente 2000 o mayor, y un tercer prepolímero formado a partir de otro PCL más que tiene un peso molecular menor de 1250. Debe entenderse 30 que pueden usarse otras diversas combinaciones de prepolímeros con otras realizaciones de la presente invención.

**[0028]** Como se ha indicado anteriormente, en una realización la mezcla pre-polimérica preferentemente es el producto de reacción entre un PCL y MDI, en el que el MDI está presente en exceso. En algunas realizaciones, por ejemplo, la relación molar de MDI a PCL que se usa para formar el prepolímero de PCL es mayor de 2:1, por 35 ejemplo, mayor de 4:1 o mayor de 7:1. En términos de intervalos, la relación molar de MDI a PCL, por ejemplo, puede ser de 2:1 a 20:1, por ejemplo, de 3:1 a 15:1 o de 5:1 a 10:1. El MDI y el PCL preferentemente se hacen reaccionar a una temperatura máxima que varía de 30 °C a 120 °C, por ejemplo, de 50 °C a 110 °C. En una realización, la reacción se realiza a una temperatura máxima que varía de 50 °C a 110 °C con agitación.

40 **[0029]** La mezcla pre-polimérica de poliuretano puede comprender aductos que tienen una estructura "MDI-polioliol-MDI" (denominada aquí estructura "ABA", en la que A denota MDI y B denota el polioliol), o aductos de mayor peso molecular que contienen dos o más restos polioliol (denominados aquí "oligómeros" de estructura "ABABA", "ABABABA", etc.). En una realización, cuando se usan cantidades de partida en exceso de A, la formación de la estructura ABA puede verse favorecida sobre oligómeros de estructura ABABA, o ABABABA. En general, la 45 formación de oligómeros de estructura ABABA o ABABABA está menos favorecida.

**[0030]** Cada aducto ABA y ABABA tiene dos grupos NCO no reaccionados, uno en cada uno de los restos terminales A. El resto A interno en el aducto ABABA no tiene grupo NCO no reaccionado restante. Por lo tanto, el aducto ABABA tiene un menor porcentaje en peso de contenido de NCO que el aducto ABA. Ciertas grandes 50 cantidades de A no reaccionado, MDI libre, pueden ser indeseables porque el MDI libre crea humos atmosféricos tóxicos durante la manipulación. De esta manera, en una mezcla pre-polimérica de poliuretano con un bajo contenido de A no reaccionado, el contenido relativo de ABA respecto a aductos de peso molecular mayor puede determinarse por el contenido porcentual de NCO de la mezcla. Un gran exceso molar de MDI sobre el polioliol minimiza la formación de oligómero. Una relación molar MDI:PCL de al menos aproximadamente 5:1 o mayor 55 favorece la formación de una mezcla pre-polimérica de polioliol final (después de la eliminación de cualquier disolvente y monómero de MDI libre) que tiene un contenido de NCO que es de al menos aproximadamente 80% del contenido de NCO teórico para una estructura ABA pura.

**[0031]** Como una ilustración, considérese un polioliol PCL con peso molecular promedio en número (pm) de 1000. El 60 MDI tiene un pm de 250. De esta manera, el aducto ABA tendría un pm de 250+1000+250 o 1500. El aducto de ABA también tendría dos grupos terminales NCO, de 42 dalton cada uno. De esta manera, el contenido de NCO teórico sería de  $2(42)/1500 = 5,6\%$  en peso para la estructura ABA. Mediante un cálculo similar, se observa que la estructura ABABA tendría un contenido de NCO teórico de  $2(42)/2750 = 3,05\%$  en peso. El propio monómero de MDI puro tiene aproximadamente un contenido de NCO del 33,6%.

65

Prolongadores de cadena

**[0032]** Generalmente, las mezclas pre-poliméricas empleadas pueden tener bajas viscosidades, bajos niveles de MDI monomérico y altos contenidos de NCO, por ejemplo, al menos 80%, por ejemplo, al menos 90% o al menos 94% del contenido de NCO teórico para la estructura ABA, y un contenido de MDI libre del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica. Se puede prolongar fácilmente la cadena de las mezclas pre-poliméricas mediante diversos prolongadores de cadena, denominados también curativos, a temperaturas de procesamiento moderadas, incluso con diaminas puras que no son prácticas para colada en caliente de prepolímeros basados en MDI convencionales. La relación molar de prepolímeros a curativos, por ejemplo, puede estar en el intervalo de 1:2 a 3:1, por ejemplo, de 0,7:1 a 1,2:1 o de 1,1:1 a 0,9:1. La cantidad de curativo puede calcularse también mediante la siguiente fórmula:

$$C_{199p} = \frac{(\%NCO)(C_{ew})(\%Teórico)}{4202}$$

en la que  $C_{100p}$  son las partes de curativo por 100 partes de prepolímero, % NCO es el porcentaje de contenido de NCO del prepolímero,  $C_{ew}$  es el peso equivalente del curativo y % teórico es la estequiometría para el curativo. De esta manera, por ejemplo, la cantidad calculada de un curativo con un peso equivalente de 133,5 y 95% de estequiometría de curado con un prepolímero que tiene 4,1% de NCO sería de 12,4 partes de curativo por 100 partes de prepolímero, en una base en masa.

**[0033]** En una realización, la relación estequiométrica entre la mezcla pre-polimérica y el curativo puede tener un amplio espectro de procesamiento y aún producir artículos que tengan propiedades sustancialmente similares. El intervalo estequiométrico es del 90% al 105%, con propiedades reducidas a 110% y degradación significativa a 120%. La estequiometría puede ajustarse para ajustar finamente las propiedades del artículo elastomérico. Por ejemplo, el artículo elastomérico puede tener una dinámica mejorada al 90-95% de estequiometría, mientras una fatiga a flexión puede ser mejor al 100%.

**[0034]** Los prolongadores de cadena pueden seleccionarse, por ejemplo, entre uno o más de agua, dioles alifáticos, diaminas aromáticas o mezclas de los mismos. Los prolongadores de cadena de polioliol representativos incluyen dioles alifáticos, tales como 1,4-butanodiol (BDO), resorcinol di(beta-hidroxietil) éter (HER), resorcinol di(beta-hidroxipropil) éter (HPR), hidroquinona-bis-hidroxietil éter (HQEE), 1,3-proponediol, etilenglicol, 1,6-hexanodiol y 1,4-ciclohexano dimetanol (CHDM); trioles y tetroles alifáticos, tales como trimetilol propano y aductos de óxido de propileno y/u óxido de etileno que tienen pesos moleculares en el intervalo de 190 a 500, tal como diversas calidades de Voranol™ (Dow Chemical), Pluracol™ (BASF Corp.) y Quadrol™ (BASF Corp.).

**[0035]** Los prolongadores de cadena de diamina representativos incluyen 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina) (MBCA); 4,4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA); dietil tolueno diamina (DETDA; Ethacure™ 100 de Albemarle Corporation); butilo terciario tolueno diamina (TBTDA); dimetiltio-toluendiamina (Ethacure™ 300 de Albemarle Corporation); trimetilenglicol di-p-amino-benzoato (Vibracure™ A157 de Chemtura Corporation o Versalink™ 740M de Air Products and Chemicals); metilen bis ortocloroanilina (MOCA), metilen bis dietilanilina (MDEA); metilendianilina (MDA); y complejos MDA-sal (Caytur™ 21, 21-DA, 31 y 31-DA de Chemtura Corp.).

**[0036]** Caytur™ 21 y Caytur™ 21-DA son curativos de amina de acción retrasada, bloqueados, para su uso con prepolímeros de uretano terminados en isocianato. Dichos curativos comprenden un complejo de MDA y cloruro sódico dispersado en un plastificante (ftalato de dioctilo en el caso de Caytur 21, y adipato de dioctilo en el caso de Caytur 21-DA), y opcionalmente un pigmento. Caytur 21 tiene 50% de sólidos activos dispersado en DOP. Caytur 21-DA tiene 60% de sólidos activos dispersados en DOA. Caytur 31 tiene un bajo contenido de MDA libre (típicamente <2,00%). La concentración del grupo amina es 6,45% en Caytur 21 y 7,72% en Caytur 21-DA. De esta manera, el peso equivalente es 219 para Caytur 21 y 183 para Caytur 21-DA.

**[0037]** A temperatura ambiente, cada curativo reacciona muy lentamente con grupos isocianato terminales: Sin embargo, a 100 °C-150 °C, el complejo MDA-sal se desbloquea y el MDA liberado reacciona rápidamente con el prepolímero para formar el elastómero. Puede usarse una diversidad de sales para formar dichos complejos con MDA, incluyendo cloruro sódico, bromuro sódico, cloruro potásico y cloruro de litio. Se prefiere el cloruro sódico. Dichos curativos producen uretanos con propiedades similares o mejores que los uretanos curados con MBCA. Las calidades adecuadas de prepolímeros están disponibles para proporcionar un intervalo completo de dureza de 79A a 62D usando dichos curativos de Caytur. Caytur 21, cuando se usa con un tinte más ligero o pigmento pastel, puede presentar propiedades similares a MBCA en comparación con el curativo Caytur, con una tonalidad de pigmento más brillante.

**[0038]** Caytur 31™ y Caytur™ 31-DA son curativos de amina de acción retrasada, bloqueados, para su uso principalmente con prepolímeros de uretano terminados en isocianato. Dichos curativos comprenden un complejo de MDA y cloruro sódico dispersado en un plastificante (ftalato de dioctilo en el caso de Caytur 31 y adipato de dioctilo

en el caso de Caytur 31-DA) y opcionalmente un pigmento. Caytur 31 tiene un contenido de MDA libre muy bajo (típicamente <0,5%). A temperatura ambiente, dichos curativos son prácticamente no reactivos. Sin embargo, a 115 °C-60 °C, la sal se desbloquea y el MDA liberado reacciona rápidamente con el prepolímero para dar un elastómero duro. La concentración del grupo amina es del 5,78% en Caytur 31 y Caytur 31-DA. Por lo tanto, el peso equivalente es de aproximadamente 244 a aproximadamente 250 para Caytur 31 y Caytur 31-DA. Estos grupos están bloqueados por cloruro sódico.

**[0039]** Los prolongadores de cadena preferidos incluyen BDO, HQEE, MBCA, Vibracure™ A, MCDEA, Ethacure™ 300, DETDA, y Caytur™ 21 y 31. Dichas mezclas pre-elastoméricas curadas, sorprendentemente, han demostrado formar artículos de elastómero de poliuretano que tienen propiedades físicas altamente deseables para diversas aplicaciones y, en particular, para formar artículos duraderos tales como cubiertas no neumáticas, más preferentemente cubiertas no neumáticas para OTR.

#### Nivel de MDI libre

**[0040]** Se ha descubierto ahora que curar una mezcla pre-polimérica, por ejemplo, una mezcla pre-polimérica de PCL, que tiene una concentración de MDI libre entre el 2,0% en peso y el 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica, sorprendente e inesperadamente produce elastómeros de poliuretano que tienen una combinación altamente deseable de propiedades físicas, tales como, por ejemplo, resistencia a desgaste, resistencia a desgarro y resistencia a fatiga.

**[0041]** Debido al exceso de MDI empleado durante la formación del prepolímero, por ejemplo el prepolímero PCL, la mezcla pre-polimérica inicial típicamente contiene más del 10% en peso de MDI libre, típicamente más del 25% en peso de MDI libre, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica inicial. De esta manera, de acuerdo con los procedimientos realizados en la invención, el contenido de MDI libre debería reducirse. En una realización, la cantidad de contenido de MDI libre se reduce a un intervalo del 2,0% en peso al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica. En otra realización, el contenido de MDI libre se reduce a menos del 3,0% en peso, por ejemplo, a menos del 2,0% en peso, menos del 1,0% en peso o menos del 0,7% en peso, y los monómeros de MDI se añaden a la mezcla pre-polimérica resultante para llegar al nivel de MDI libre deseado del 2,0% en peso al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso y del 2,75 al 3,5% en peso.

**[0042]** De esta manera, en una realización, la mezcla de reacción (es decir, la mezcla pre-elastomérica) comprende una mezcla pre-polimérica de poliuretano, por ejemplo, una mezcla pre-polimérica de PCL, en combinación con un curativo. Como se ha indicado anteriormente, la mezcla pre-polimérica preferentemente comprende un prepolímero de PCL y tiene un contenido de MDI libre del 2,0% en peso al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso, del 2,75 al 3,5% en peso o del 3%, en peso basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica. En un primer aspecto, el contenido de MDI libre se reduce por ejemplo, por destilación a un nivel del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica de poliuretano, después de la formación del prepolímero de poliuretano, pero antes de mezclar la mezcla pre-polimérica de poliuretano y el prolongador de cadena.

**[0043]** En un segundo aspecto, el contenido de MDI libre se reduce, por ejemplo por destilación, a un nivel bajo, por ejemplo, a un nivel menor del 2,0% en peso, tal como menor del 1,0% en peso o menor del 0,7% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica de poliuretano, por ejemplo, la mezcla pre-polimérica de PCL, después de la formación del prepolímero de poliuretano. El monómero de MDI (MDI libre) puede añadirse después a la mezcla pre-polimérica de manera que el MDI libre total de la mezcla pre-polimérica resultante sea del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en el peso de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo, la mezcla pre-polimérica de PCL.

**[0044]** Se forme como se forme, la mezcla pre-polimérica resultante, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, finalmente se mezcla con el prolongador de cadena y, preferentemente, se calienta para formar el elastómero de poliuretano final. El curativo como se ha descrito anteriormente, comprende preferentemente un complejo metilendianilina-cloruro sódico (preferentemente Caytur™ 31-DA).

**[0045]** En un tercer aspecto, el contenido de MDI libre en la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, se reduce, preferentemente por destilación a un nivel bajo, por ejemplo, a un nivel menor del 2,0% en peso, tal como menor del 1,0% en peso o menor del 0,7% en peso, después de la formación del prepolímero de poliuretano, pero antes de mezclar la mezcla pre-polimérica de poliuretano. La mezcla pre-polimérica resultante se mezcla después con el prolongador de cadena para formar una mezcla de reacción. Antes del curado, se añade entonces monómero de MDI (MDI libre) a la mezcla de reacción, de manera que el MDI libre total en la mezcla de reacción resultante es del 2,0 al 5,0% en peso por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en la masa total de la mezcla pre-polimérica más el MDI libre añadido posteriormente, que está presente en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción resultante, con el MDI libre añadido posteriormente, se calienta después preferentemente para formar el elastómero de poliuretano final. Por supuesto, en otras

realizaciones, podrían emplearse diversas combinaciones de los tres aspectos mencionados anteriormente.

**[0046]** Como se ha indicado anteriormente, una vez formada la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, se procesa preferentemente por ejemplo, por destilación, opcionalmente destilación al vacío, para reducir su nivel de MDI libre a un nivel del 2,0% en peso al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso y del 2,75 al 3,5% en peso (o a un menor nivel, si se desea volver a añadir MDI libre adicional). Los procedimientos para reducir los niveles de MDI se conocen y se describen, por ejemplo, en la Publicación U.S. Nº 2003/0065124, presentada el 2 de agosto de 2001, cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia. En un aspecto, la mezcla pre-polimérica se destila en presencia de al menos un disolvente inerte que tiene un punto de ebullición que está ligeramente por debajo de el del MDI.

**[0047]** Otro procedimiento, desvelado en la Patente de Estados Unidos Nº 5.703.193, cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia, elimina el contenido de MDI libre sin el uso de disolventes a altas temperaturas y al vacío. En estas condiciones, el contenido de MDI libre se reduce desde un nivel de partida estimado del 57% en peso al 0,7% en peso por una serie de pasos. Otro procedimiento usa una combinación de disolventes de alto y bajo punto de ebullición para eliminar el contenido de MDI libre, como se desvela en la Patente de Estados Unidos Nº 5.703.193, incorporada previamente en la presente memoria. Otro procedimiento usa un disolvente de bajo punto de ebullición para eliminar el contenido de MDI libre por debajo del 2,0% en peso, como se desvela en la Publicación de Estados Unidos Nº 2003/0065124, incorporada previamente en la presente memoria. Los expertos en la materia entenderán que puede usarse cualquiera de estos procedimientos para reducir el contenido de MDI con las realizaciones de la invención, siempre y cuando el nivel de MDI libre final esté dentro de los intervalos especificados en la presente memoria.

**[0048]** La Publicación U.S. Nº 2003/0065124 se refiere a la eliminación de diisocianatos monoméricos, especialmente MDI de las mezclas pre-poliméricas. Se usa un disolvente inerte para facilitar la eliminación de los diisocianatos monoméricos de las mezclas pre-poliméricas. El disolvente inerte debería tener un punto de ebullición ligeramente menor que el de los monómeros de diisocianato en condiciones de vacío. El disolvente inerte debería tener un punto de ebullición (bp) de 1 °C a 100 °C por debajo de el del diisocianato a un vacío de 10 torr. Para MDI (bp 215 °C), los ejemplos de disolventes inertes adecuados incluyen ftalato de dimetilo (DMP) (bp 147 °C), ftalato de dietilo (bp 158 °C), adipato de diisobutilo (bp 168 °C) y ftalato de dibutilo (DBP) (bp 192 °C). Dichos disolventes inertes son aquellos que no reaccionan con los prepolímeros, no se descomponen y tienen buena miscibilidad con los diisocianatos y prepolímeros. De acuerdo con el procedimiento, el MDI se disuelve en un disolvente inerte, tal como DMP o DBP, a una temperatura de aproximadamente 50 °C antes de cargar el polioli. También, el disolvente inerte podría mezclarse después de que se forme la mezcla pre-polimérica de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica para la preparación de uretanos.

**[0049]** La relación en peso de MDI a disolvente puede variar, por ejemplo, de 10:90 a 90:10, por ejemplo, de 20:80 a 80:20 o de 25:75 a 65:35. A mayores proporciones, el MDI puede formar cristales y precipitar a temperatura ambiente, mientras que a proporciones significativamente menores, puede ser poco práctico y difícil de eliminar el disolvente durante la destilación.

**[0050]** Como se ha indicado anteriormente, el producto de reacción de prepolímero bruto, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, típicamente contiene una gran cantidad de MDI no reaccionado y disolvente, que se eliminan por destilación. En esta etapa puede usarse cualquier tipo de destilación que funcione eficazmente a vacío profundo, temperatura moderada y tiempo de resistencia corto. El equipo ejemplar incluye un sistema de destilación de película agitada, comercializado por Pope Scientific, Inc.; Artisan Industries, Inc.; GEA Canzler GmbH & Co.; Pfaudler-U.S., inc.; InCon Technologies, L. L. C.; Luwa Corp.; UIC Inc.; o Buss-SMS GmbH para este fin. Se prefieren las unidades continuas con condensadores internos debido a los menores vacíos operativos de 0,001 a 1 torr.

**[0051]** El exceso de MDI y disolvente puede separarse a una presión de 0,04 torr y una temperatura entre 120 °C y 175 °C, aunque la separación a 0,02 torr o menor y 140 °C o menor puede generar los mejores resultados. La importancia de minimizar la degradación a alta temperatura de los prepolímeros a partir de monómeros de diisocianato aromáticos se describe en la Patente U.K. Nº 1.101.410, cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia, que recomienda que la destilación se realice al vacío con una temperatura de evaporación preferentemente por debajo de 175 °C. La Patente de Estados Unidos Nº 4.182.825 describe el uso de temperaturas de camisa de evaporación de 150-160 °C para prepolímeros TDI. La Patente de Estados Unidos Nº 5.703.193 describe el uso de una temperatura a de la camisa de 120 °C.

**[0052]** Durante el funcionamiento del equipo de destilación de película agitada, la temperatura del condensador para el destilado puede ser de al menos 100 °C por debajo de la temperatura de evaporación. Esto proporciona una fuerza impulsora para la evaporación rápida y eficaz, y después condensación del destilado. De esta manera, para destilar el monómero de MDI a una temperatura del evaporador de 140 °C o menor (para evitar la descomposición térmica del prepolímero), puede ser deseable una temperatura del condensador de 40 °C o menor. Puesto que el MDI puro tiene un punto de fusión de 40 °C, puede requerirse una mayor temperatura del

condensador para evitar la solidificación del MDI en el condensador. El uso de un disolvente permite la condensación a menores temperaturas, por ejemplo, 30 °C o menor. De esta manera, el uso de un disolvente hace posible el uso de menores temperaturas del evaporador, evitando de esta manera la descomposición térmica del prepolímero.

5

**[0053]** Cuando se observan las condiciones de separación recomendadas, la Publicación U.S. N° 2003/0065124 desvela que la mezcla pre-polimérica puede contener menos del 0,1% en peso del disolvente y del 0,1 al 0,3% en peso de MDI después de una pasada, y el destilado puede salir limpio y permanecer transparente a temperatura ambiente. El destilado puede reutilizarse después para producir más prepolímero. Los niveles de MDI monomérico pueden caer por debajo del 0,1% en peso después de dos o tres pasadas.

10

**[0054]** En otra realización, como se ha indicado anteriormente, dos o más mezclas pre-poliméricas de poliuretano, por ejemplo, mezclas pre-poliméricas de PCL, se mezclan juntas para formar una mezcla pre-polimérica resultante, que tiene el nivel de MDI libre deseado de 2,0 a 5,0, por ejemplo, de 2,5 a 4,0 o de 2,75 a 3,5. En un aspecto, dos mezclas pre-poliméricas se mezclan juntas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$(AX+BY)/(A+B)=Z$$

en la que

A es la masa de la primera mezcla pre-polimérica

B es la masa de la segunda mezcla pre-polimérica

20 X es la concentración de MDI libre en la primera mezcla pre-polimérica,

Y es la concentración de MDI libre en la segunda mezcla pre-polimérica,

Z es la concentración de MDI libre resultante que, de acuerdo con la invención, es del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en el peso de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo, mezcla pre-polimérica de PCL.

25

**[0055]** Cuando se usan prepolímeros adicionales, tales como C para una tercera mezcla pre-polimérica, o D para una cuarta mezcla pre-polimérica, etc., la ecuación anterior puede expandirse en consecuencia. Por ejemplo, cuando se usan las tres mezclas pre-poliméricas la ecuación es

30

$$(AX+BY+CW)/(A+B+C)=Z$$

en la que C es la masa del tercer prepolímero y W es la concentración de MDI libre en la tercera mezcla pre-polimérica. Cuando se usan cuatro mezclas pre-poliméricas la ecuación es

35

$$(AX+BY+CW+DV)/(A+B+C+D)=Z$$

en la que D es la masa del cuarto prepolímero y V es la concentración de MDI libre en la cuarta mezcla pre-polimérica. Las mezclas pre-poliméricas adicionales ampliarán la ecuación de una manera similar.

40

**[0056]** Por ejemplo, una mezcla pre-polimérica, por ejemplo, una mezcla pre-polimérica de PCL, puede tener un contenido de MDI libre que es mayor del 2,0% en peso, y la otra mezcla pre-polimérica puede tener un contenido de MDI libre de menos del 5,0% en peso. La combinación resultante de mezclas pre-poliméricas tendrá un contenido de MDI libre del 2,0% en peso al 5,0% en peso. Como otro ejemplo, si una primera mezcla pre-polimérica que tiene un contenido de MDI libre del 6,0% en peso se mezcla en una relación en masa 1:1 con una segunda mezcla pre-polimérica que tiene un contenido de MDI libre del 0,2% en peso, la combinación resultante tendrá un contenido de MDI libre de aproximadamente 3,1% en peso. Las mezclas pre-poliméricas adicionales (por ejemplo, 3, 4 o más mezclas pre-poliméricas) pueden combinarse con la primera y segunda mezclas, y el nivel de MDI libre resultante puede determinarse análogamente.

45

50

**[0057]** En realizaciones en las que el contenido de MDI libre se reduce a menos del 2,0% en peso, por ejemplo, menos del 1,0% en peso y menos del 0,7% en peso, los monómeros de MDI pueden volver a añadirse a la mezcla pre-polimérica de poliuretano, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, como se ha descrito anteriormente. En dichos procedimientos, el contenido de MDI libre aumenta preferentemente a un intervalo del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en el peso de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL. Usando un procedimiento desvelado en la Publicación U.S. N° 2003/0065124, que reduce el contenido de MDI libre al 0,1% en peso, puede añadirse posteriormente una cantidad suficiente de monómeros de MDI.

55

60

**[0058]** En una realización, la mezcla de reacción comprende una mezcla pre-polimérica de poliuretano que tiene un polioli de poliéster o de poliéter que puede tener un contenido de MDI libre del 0,01 al 10% en peso, por ejemplo, del 0,5 al 7% en peso o del 2 al 5% en peso. El contenido de MDI libre para las mezclas pre-poliméricas de poliéster o de poliéter puede añadirse posteriormente, como se ha descrito anteriormente para las mezclas pre-poliméricas de PCL.

Mezcla pre-elastomérica

**[0059]** Una vez formada y preferentemente procesada para reducir su concentración de MDI libre, la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, se mezcla con un prolongador de cadena, por ejemplo, un prolongador de cadena de diol o amina, para formar una mezcla pre-elastomérica. La mezcla pre-elastomérica puede calentarse en condiciones eficaces para formar el elastómero de poliuretano. En una realización, la relación molar de la mezcla pre-polimérica de poliuretano, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, a prolongador de cadena en la mezcla de reacción está en el intervalo de 0,5:1 a 1,5:1, por ejemplo, de 0,7:1 a 1,2:1 o de 1,1:1 a 0,95:1. Los elastómeros de poliuretano pueden prepararse prolongando las cadenas del prepolímero con los prolongadores de cadena por métodos conocidos en la técnica. La temperatura empleada para curar la mezcla de reacción puede variar, aunque típicamente será mayor de 40 °C, por ejemplo, mayor de 70 °C o mayor de 90 °C. En términos de intervalos, la temperatura de curado opcionalmente es de 20 °C a 160 °C, por ejemplo, de 90 °C a 150 °C. La reactividad y la temperatura de curado pueden ajustarse con el catalizador, dependiendo del prolongador de cadena empleado.

**[0060]** Una ventaja del uso de MDA bloqueado con una sal como curativo es que una vez desbloqueada, no es necesario separar la sal del elastómero de poliuretano curado. En otras palabras, las propiedades del elastómero generalmente no se ven afectadas por la presencia de la sal en el elastómero.

**[0061]** En una realización de la invención, el procedimiento de curado de la mezcla pre-elastomérica puede realizarse usando una técnica de enfriamiento. Una técnica de enfriamiento implica verter la mezcla pre-elastomérica, que está a una temperatura de aproximadamente de 50 °C o menor, en un molde que está a una temperatura de aproximadamente 50 °C o menor, por ejemplo, menor de 40 °C o menor de 30 °C. Una vez que el molde se carga la temperatura del horno aumenta, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 120 °C para desbloquear el prolongador de cadena e iniciar el curado. La velocidad a la que la temperatura del molde debería aumentar puede variar. Preferentemente, la mezcla pre-polimérica comprende MDI libre en una cantidad que varía del 2,0 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,3 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en el peso de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo, la mezcla pre-polimérica de PCL.

**[0062]** Desbloquear un complejo MDA-sal, tal como Caytur, es un procedimiento sensible y, sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que mayores niveles de MDI libres inhiben el desbloqueo. De esta manera, las mezclas pre-poliméricas que tienen un nivel de MDI libre mayor del 5% en peso pueden ser adecuadas para técnicas de calentamiento, es decir, moldeo con calor de una mezcla pre-elastomérica caliente, y/o inserciones calientes, aunque los artículos de alto rendimiento, duraderos, generalmente se forman usando la técnica de enfriamiento. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de desbloqueo y el complejo MDA-sal se inhibe del desbloqueo, entonces el complejo MDA-sal no se desbloqueará para producir un elastómero con las propiedades físicas adecuadas, independientemente del tiempo o temperatura de curado. Debe observarse, sin embargo, que dicho desbloqueo inhibido puede curarse para formar un polímero con propiedades físicas menos deseables. Generalmente, el complejo MDA-sal tiene una oportunidad para desbloquearse y, si la pierde, el producto resultante tendrá propiedades físicas no adecuadas para aplicaciones de alto rendimiento.

Artículos elastoméricos grandes

**[0063]** Como se ha indicado anteriormente, para los prepolímeros de TDI y MDI, el diisocianato libre tiene un efecto de desactivación sobre el desbloqueo del MDA. Las mezclas pre-poliméricas que tienen un alto contenido de monómero de diisocianato libre, y que tienen un alto contenido de NCO, tal como del 6% al 20%, se curan más lentamente que los polímeros de menor contenido de monómero de diisocianato y contenido de NCO, tal como del 0,5% al 6%. Las secciones finas de artículos elastoméricos, por ejemplo, de hasta 0,125 pulgadas (0,32 cm), generalmente se curan sin dificultad usando mezclas pre-poliméricas que tienen un alto contenido de NCO. Las secciones que tienen un espesor en los tres ejes de 2 a 4 pulgadas (5,1 a 10,2 cm), sin embargo, a menudo desarrollan grietas o huecos durante el curado, porque el centro del artículo elastomérico no se calienta hasta la temperatura de desbloqueo tan rápidamente como la sección externa usando mezclas pre-poliméricas que tienen un alto contenido de NCO. Por espesor en los tres ejes se entiende una región o sección que tiene el espesor citado en cada una de las direcciones x, y y z. Los artículos más grandes, análogamente, presentan grietas y curado incompleto cuando se forman a partir de mezclas pre-poliméricas con un alto contenido de NCO.

**[0064]** Una manera de superar parcialmente el efecto de desactivación del isocianato libre es aumentar la temperatura de curado. En secciones que tienen un espesor en los tres ejes de 2 a 4 pulgadas (5,1 a 10,2 cm) este enfoque simplemente agrava el diferencial de temperatura y velocidad de curado entre los bordes externos y el centro del artículo. Otra manera de superar parcialmente el efecto de desactivación es usar un catalizador, tal como gliceroles, ureas u otros compuestos polares, para reducir la temperatura de desbloqueo de un curativo bloqueado, tal como Caytur™. La concentración de catalizador puede variar, por ejemplo, del 0,01 al 5,0% en peso, por ejemplo, del 0,25 al 0,75% en peso o del 0,45 al 0,55% en peso, basado en la masa total de la resina.

**[0065]** Para mezclas poliméricas de la invención, por ejemplo, mezclas pre-poliméricas de PCL, se ha descubierto, inesperadamente, que puede formarse un artículo elastomérico grande que tiene un espesor en los tres ejes mayor de 4 pulgadas (10,2 cm), por ejemplo, mayor de 15 pulgadas (38,1 cm), mayor de 25 pulgadas (63,5 cm), mayor de 50 pulgadas (127 cm) o mayor de 100 pulgadas (254 cm). En términos de intervalos, el artículo grande puede tener un espesor en los tres ejes de 4 a 190 pulgadas (10,2 a 493 cm), por ejemplo, de 4 a 110 pulgadas (10,2 a 279 cm) o de 4 a 70 pulgadas (10,2 a 178 cm). Dichos artículos grandes pueden formarse usando una mezcla pre-polimérica, por ejemplo, una mezcla pre-polimérica de PCL, que tenga un nivel de MDI libre en el intervalo de 2,0% en peso al 5,0% en peso, por ejemplo, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en el peso de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL. La presente invención puede usarse también para preparar artículos que tienen un espesor en los tres ejes de menos de 4 pulgadas (10 cm). Dependiendo de la forma del molde usado para formar el elastómero, puede haber una o más secciones que tengan un espesor en los tres ejes mayor, es decir, mayor de 4 pulgadas (10,2 cm) y una o más secciones finas de menos de 4 pulgadas (10,2 cm). Una de dichos moldes adecuados para mezclas pre-poliméricas de la invención se describe en la Solicitud de Estados Unidos en trámite junto con la presente N° 12/036.939, presentada el 25 de febrero de 2008 titulada "Non-Pneumatic Tire", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia.

**[0066]** Además del espesor en los tres ejes, dichas mezclas pre-poliméricas, por ejemplo, mezclas pre-poliméricas de PCL pueden usarse para formar artículos elastoméricos grandes que pesan de 225 kg a 7.000 kg (aproximadamente de 500 libras a 15.000 libras), por ejemplo, de 900 kg a 4.600 o de 2.700 kg a 3.700 kg. Preferentemente, el artículo elastomérico grande se forma en una sola etapa de moldeo (en lugar de en una pluralidad de etapas de moldeo), a partir de una mezcla pre-elastomérica que es un solo lote. Ahora se ha descubierto que dichos artículos elastoméricos grandes pueden formarse a partir de mezclas pre-elastoméricas altamente estables, que tienen niveles de MDI libre que proporcionan una vida de almacenamiento larga como fluido, permitiendo de esta manera que el molde se llene con la cantidad apropiada de mezcla pre-elastomérica antes del curado. Debe entenderse, por supuesto, que las realizaciones de la invención pueden emplearse para producir pequeños objetos que pesan menos de 225 kg.

**[0067]** En una realización, el artículo grande es una cubierta no neumática, tal como las descritas en la Solicitud de Estados Unidos N° 12/036.939, presentada el 25 de febrero de 2008, incorporada anteriormente. Dichas cubiertas no neumáticas son adecuadas para vehículos OTR, conocidos también como vehículos todoterreno, y se usan habitualmente en terrenos accidentados para aplicaciones de minería, excavación, construcciones, militares y otras aplicaciones industriales pesadas. Los vehículos OTR incluyen, por ejemplo, tractores, camiones, cargadores, acarreadores, palas excavadoras, trituradoras, excavadoras, etc., y pueden tener pesos operativos tan altos como 380 a 460 toneladas. Dichos vehículos OTR pueden usarse en minería a cielo abierto y operaciones mineras subterráneas, por ejemplo, minas de oro, minas de platino, minas de cobre, minas de carbón, etc. Los neumáticos usados para estos vehículos pueden tener un diámetro externo que puede variar de 25 pulgadas (64 cm) a 190 pulgadas (483 cm), por ejemplo, de 60 pulgadas (152 cm) a 159 pulgadas (404 cm) o de 63 pulgadas (160 cm) a 100 pulgadas (254 cm) y un diámetro interno que puede variar de 20 pulgadas (51 cm) a 140 pulgadas (356 cm), por ejemplo, de 30 pulgadas (76 cm) a 110 pulgadas (279 cm) o de 40 pulgadas (102 cm) a 80 pulgadas (203 cm). Los neumáticos pueden soportar de 9.000 kg a 91.000 kg por neumático (de aproximadamente 20.000 libras a 200.000 libras por neumático), por ejemplo, de 18.000 kg a 68.000 kg por neumático o 27.200 kg a 45.400 kg por neumático. También, dichos neumáticos pueden soportar dichos pesos cuando el vehículo está viajando a velocidades que varían de 5 a 10 km/h (aproximadamente de 2 a 60 mph), por ejemplo, de 10 a 65 km/h o 30 a 50 km/h. También, dichos neumáticos pueden tener una vida útil operativa, por ejemplo, las horas que el neumático puede funcionar con carga completa a máxima velocidad, para condiciones mineras de al menos 500 horas, por ejemplo, al menos 750 horas, o al menos 1.000 horas. En términos de intervalos, la vida útil operativa es de 500 a 15.000 horas, por ejemplo, de 750 a 8.000 horas o de 1.000 a 3.000 horas. Los neumáticos con dichas vidas útiles operativas son particularmente beneficiosas para vehículos mineros tipo OTR.

**[0068]** Como se ha indicado anteriormente, proporcionar un perfil de temperatura deseado para la mezcla pre-elastomérica es básico para formar artículos altamente duraderos, particularmente artículos grandes. Aunque el calor del horno con el tiempo puede penetrar el artículo, si el artículo y el molde se dejan en el horno durante un periodo de tiempo suficientemente largo, dicho calentamiento en horno prolongado generalmente no se desea, debido a la baja conductividad térmica del poliuretano, que generalmente no proporciona un perfil de temperatura deseable para curar las regiones internas del molde. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la naturaleza exotérmica del procedimiento de curado empleado en los procedimientos realizados en la invención propaga una onda de alta temperatura desde el borde calentado de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, del molde, hacia la región o regiones centrales dentro del molde. Esta onda de temperatura proporciona un calentamiento uniforme y acelerado, evitando o eliminando de esta manera la formación de grietas o el curado incompleto en la región central del molde, y dando como resultado un artículo de alto rendimiento muy duradero. Es decir, el calentamiento y reanudación de desbloqueo debería ocurrir relativamente rápido en la mezcla pre-elastomérica para proporcionar características de curado deseables. Si la mezcla pre-polimérica es inapropiada, por ejemplo, lentamente se inhibirá un desbloqueo por calentamiento, dando como resultado un curado incompleto. Se cree que la naturaleza exotérmica del procedimiento de curado de la invención facilita el procedimiento de curado en artículos con secciones transversales que tienen un espesor tridimensional mayor de 4 pulgadas (10,2 cm), por

ejemplo, mayor de 10 pulgadas (25,4 cm), mayor de 25 pulgadas (63,5 cm), mayor de 50 pulgadas (127 cm) o mayor de 100 pulgadas (254 cm) y con mezclas pre-poliméricas que tienen niveles de MDI libre deseados, por ejemplo, MDI libre en una cantidad que varía del 2,0 al 5,0% en peso, del 2,5 al 4,0% en peso o del 2,75 al 3,5% en peso, basado en el peso de la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL.

5

**[0069]** Además del perfil de temperatura deseado conferido por las mezclas pre-elastoméricas empleadas en los procedimientos de la invención, los artículos elastoméricos más gruesos y grandes son atribuibles al tiempo de empleo útil, ampliado, de estas mezclas pre-elastoméricas. Las realizaciones de la invención tienen un tiempo de empleo útil ampliado, por ejemplo, un tiempo de empleo útil que permite que la mezcla pre-elastomérica permanezca sin curar a temperaturas que de otra manera iniciarían el curado. Como se usa en la presente memoria, el término "tiempo de empleo útil" se refiere al periodo de tiempo desde que la mezcla pre-polimérica, por ejemplo la mezcla pre-polimérica de PCL, y el prolongador de cadena se mezclan para formar la mezcla pre-polimérica, hasta que dicha mezcla alcanza una viscosidad de viscosímetro Brookfield de al menos 6000 centipoise (cPs) (millipascal/segundo). Este periodo de tiempo se denomina también habitualmente "vida útil", "vida de trabajo" o "vida utilizable". En una realización la mezcla pre-elastomérica tiene un tiempo de empleo útil de 1 a 35 días a una temperatura de 70 °C por ejemplo, de 5 a 35 días a una temperatura de 70 °C o de 10 a 35 días a una temperatura de 70 °C. Debe entenderse que la mezcla pre-elastomérica puede tener un tiempo de empleo útil mayor a temperaturas menores de 70 °C. A temperaturas de menos de 35 °C, las mezclas pre-elastoméricas de la invención pueden tener un tiempo de empleo útil de al menos 90 días a al menos un año. A temperaturas de 35 a 50 °C, la mezcla pre-elastomérica puede tener un tiempo de empleo útil de al menos 30 días a al menos 90 días. A temperaturas de 50 ° a 70 °C, la mezcla pre-elastomérica puede tener un tiempo de empleo útil de al menos 7 días a al menos 60 días.

**[0070]** Una ventaja adicional de los tiempos de empleo útiles, ampliados, de las mezclas pre-elastoméricas de la invención es que las mezclas pre-elastoméricas pueden inyectarse en un molde grande usando un sistema de inyección convencional, sin tener que curar prematuramente la mezcla pre-elastomérica. Un curado prematuro puede dar como resultado defectos en el elastómero final, por ejemplo, burbujas o grietas, dando como resultado tasas de desecho mayores. El sistema de inyección convencional puede requerir un tiempo adicional para llenar moldes grandes con una cantidad suficiente de mezcla pre-elastomérica, tal como al menos 8 horas, por ejemplo, al menos 10 horas o al menos 20 horas. De esta manera, los tiempos de empleo útiles son mayores que aquellos tiempos que deberían ser suficientes para llenar un molde grande, y generalmente son suficientes para los fines de la presente invención. En algunos aspectos, los tiempos de empleo útiles no deberían ser mayores que el tiempo de vertido, opcionalmente al menos 5%, al menos 10% o al menos 15% mayor que el tiempo de vertido, para permitir un tiempo para que los gases atrapados se liberen de la mezcla pre-elastomérica antes del curado. Además, puede tardar un mayor tiempo en calentar un molde grande, lo que requeriría también aumentar el tiempo de empleo útil. Por ejemplo, un molde grande, capaz de contener 900 kg (aproximadamente 2000 libras) de la mezcla pre-elastomérica, puede tardar aproximadamente 12 horas en alcanzar la temperatura de desbloqueo. De esta manera, un tiempo de empleo útil que es mayor de 12 horas debería ser suficiente para los fines de la presente invención.

#### 40 Propiedades del elastómero

**[0071]** En una realización, los elastómeros de poliuretano, por ejemplo, los elastómeros de poliuretano PCL de la presente invención, preferentemente, tienen mejores propiedades de resistencia a desgaste, resistencia a desgarro y resistencia a fatiga, cuando se comparan con los elastómeros de poliuretano formados a partir de mezclas pre-elastoméricas que tienen niveles de MDI libre menores de 2,0% en peso o mayores del 5,0% en peso, basado en el peso de las mezclas pre-poliméricas, por ejemplo, mezclas pre-poliméricas de PCL, presentes en las mezclas pre-elastoméricas. En particular, los artículos de elastómero de poliuretano formados a partir de dichas mezclas pre-elastoméricas presentan propiedades sustancialmente similares por todo el espesor del artículo elastomérico. Las propiedades sustancialmente similares son particularmente adecuadas para aplicaciones de neumático usados en vehículos OTR.

**[0072]** En una realización, las propiedades físicas del artículo de poliuretano resultante pueden mejorarse mediante un calentamiento post-curado de 135 ° C a 160 °C, por ejemplo, de 140 °C a 155 °C o de 140 °C a 150 °C. Dicho calentamiento de post-curado para otros artículos de uretano, tales como aquellos formados a partir de prepolímeros TDI y MOCA, generalmente produce artículos que tienen propiedades menos deseables.

**[0073]** Los elastómeros de poliuretano de la presente invención, por ejemplo, pueden tener un porcentaje de compresión remanente del 10% al 32%, por ejemplo del 20% al 27% o del 22% al 26%. Los productos de poliuretano a medida pueden tener una resistencia a desgarro de 150 a 450 libras por pulgada lineal (pli) (26,3 a 78,8 N/mm), por ejemplo de 240 a 450 pli (43,8 a 78,8 N/mm) o de 300 a 450 pli (52,5 a 78,8 N/mm), de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938. Los elastómeros de poliuretano pueden tener una resistencia a tracción de 3500 psi a 7500 psi (25,5 MPa a 54,6 MPa), por ejemplo de 4000 a 6000 psi (29,1 MPa a 43,7 MPa) o de 5000 a 5600 psi (36,4 MPa a 40,8 MPa). Los elastómeros de poliuretano pueden tener un valor de fragmentación mayor de 115 pli (20,1 N/mm), por ejemplo menor de 140 pli (24,5 N/mm) o mayor de 150 pli (26,3 N/mm), de acuerdo con el procedimiento ASTM D-470. Los elastómeros de poliuretano de una realización de la invención pueden tener un

65

valor Texus Flex, empezando con un corte de 2 mm al 30%, mayor de 10.000 ciclos, por ejemplo mayor de 20.000 ciclos o mayor de 30.000 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D3629-99. Los elastómeros de poliuretano de una realización de la invención pueden tener un valor Texus Flex partiendo de un corte de 2 mm al 45%, mayor de 1.500 ciclos, por ejemplo mayor de 2.000 ciclos o mayor de 2.500 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D3629-99. Dichos elastómeros de poliuretano pueden tener un valor de rebote Bayshore de 52 a 99,9, por ejemplo de 55 a 95 o de 58 a 90, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-2632. Los elastómeros de poliuretano pueden tener un valor de dureza Shore de 85A a 96A, por ejemplo de 90A a 95A o de 91A a 95A de acuerdo con el procedimiento ASTM 2240-00. Los elastómeros de poliuretano pueden tener una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, por ejemplo de 5 a 25 mm<sup>3</sup> o de 5 a 20 mm<sup>3</sup>, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963. El elastómero de poliuretano puede tener una tan  $\delta$  mínima a 30-160 °C de 0,005 a 0,035, por ejemplo de 0,005 a 0,025 o de 0,005 a 0,020 y una tan  $\delta$  a 30 °C de 0,02 a 0,06, por ejemplo de 0,02 a 0,05 o 0,02 a 0,04; una tan  $\delta$  a 150 °C de 0,005 a 0,035, por ejemplo de 0,005 a 0,025 o 0,005 a 0,020. Los elastómeros de poliuretano pueden tener propiedades dinámicas caracterizadas por tener una relación de módulo de almacenamiento de  $G'_{-30\text{ °C}}$  a  $G'_{30\text{ °C}}$  que varía de 1,0 a 2,5, por ejemplo, de 1,5 a 2,4 o de 1,75 a 2,3; o propiedades dinámicas caracterizadas por tener una relación de módulo de almacenamiento de  $G'_{130\text{ °C}}$  a  $G'_{30\text{ °C}}$  que es de 1,05 a 3, por ejemplo de 1,06 a 2,5 o de 1,07 a 2,0. En una realización, el elastómero de poliuretano tiene al menos dos de las propiedades identificadas anteriormente. Opcionalmente, el elastómero de poliuretano tiene al menos tres de las propiedades identificadas anteriormente.

**[0074]** En otra realización, la invención es un artículo de elastómero de poliuretano que tiene un valor Texus Flex al 30% de 34.000 ciclos y una tan  $\delta$  mínima a 30-160 °C de 0,018. Opcionalmente, dichos artículos, además del valor Texus Flex al 30% y una tan  $\delta$  mínima a 30-160 °C, también tienen una propiedad de resistencia a desgarro de 150 a 450 pli, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938 y una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963. En otras realizaciones más, dichos artículos pueden tener una o más de las propiedades indicadas anteriormente.

**[0075]** En otra realización, el artículo de elastómero de poliuretano tiene un valor Texus Flex al 30% mayor de 10.000 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-3629-99; y una resistencia a desgarro de 150 a 450 pli, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938.

**[0076]** En otra realización, el artículo de elastómero de poliuretano tiene un valor Texus Flex del 30% mayor de 10.000 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-3629-99; y una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963. Opcionalmente, dichas realizaciones pueden tener una o más propiedades distintas de las propiedades indicadas anteriormente.

**[0077]** En una realización, la invención se refiere a un artículo de elastómero de poliuretano que tiene una tan  $\delta$  mínima a 30-160 °C de 0,05 a 0,035, por ejemplo de 0,005 a 0,025 o de 0,005 a 0,020, y una resistencia a desgarro de 50 a 450 pli, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938. Opcionalmente, dichas realizaciones pueden tener también una o más de las otras propiedades indicadas anteriormente.

**[0078]** En una realización, la invención se refiere a un artículo de elastómero de poliuretano que tiene una tan  $\delta$  mínima a 30-160 °C de 0,005 a 0,035, por ejemplo de 0,005 a 0,025 o de 0,005 a 0,020, y una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963. Opcionalmente, dichas realizaciones pueden tener también una o más de las propiedades indicadas anteriormente.

**[0079]** En una realización, la invención generalmente se refiere a un artículo de elastómero de poliuretano que tiene una resistencia a desgarro de 150 a 450 pli, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938 y una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963. Opcionalmente, dichas realizaciones pueden tener también una o más de las otras propiedades indicadas anteriormente.

**[0080]** Se considera que las realizaciones descritas anteriormente con diversas propiedades tienen un alto rendimiento y, en particular, que tienen propiedades tales como fatiga, dinámica, desgarro y abrasión, que están caracterizadas por un Texus Flex, tan  $\delta$  mínima a 30-160 °C, desgarro de tipo pantalón y abrasión DIN.

**[0081]** Ahora se describirá el ensayo usado para medir o determinar las propiedades de dichos artículos, fabricados a partir de las mezclas pre-poliméricas, por ejemplo las mezclas pre-poliméricas de PCL, y prolongadores de cadena, expuestos anteriormente. Una lista ejemplar de propiedades mecánicas que puede considerarse para los artículos destinados a dichas aplicaciones de alto rendimiento incluye, aunque sin limitación, los siguientes: Dureza Shore A, Resistencia a Tracción, Texus Flex, Desgarro de tipo Pantalón, Rebote, Abrasión Din, Relación de Módulo Dinámico y Tangente Delta. La mayoría de dichos ensayos implica patrones ASTM y patrones ASTM modificados.

1. "Desgarro de tipo pantalón" (ASTM D-1938)

**[0082]** La fuerza necesaria para propagar un desgarro en una película de plástico y una lámina fina por un método de un solo desgarro a menudo se caracteriza por un ensayo de desgarro de tipo pantalón, de acuerdo con el

procedimiento ASTM D-1938, titulado "Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia. Este método de ensayo gradúa la resistencia a propagación de desgarro de diversas muestras, de espesor comparable.

5

**[0083]** En el procedimiento de Ensayo de tipo Pantalón, las muestras de ensayo se cortan en rectángulos de 25 mm por 75 mm. Se realiza un corte a 50 mm desde el centro de cada muestra de ensayo, dejando una muestra con "forma de pantalón" que tiene dos patas de igual tamaño. La muestra de ensayo puede acondicionarse por temperatura y/o humedad. Como un ejemplo, la muestra de ensayo puede mantenerse hasta un 100% respecto a humedad, por ejemplo hasta el 75% de humedad relativa, hasta el 50% de humedad relativa o hasta el 25% de humedad relativa. Como otro ejemplo, la muestra de ensayo puede mantenerse hasta 100 °C, por ejemplo al menos 75 °C, al menos 50 °C, al menos 25 °C o al menos 0 °C. Una muestra de ensayo puede mantenerse a temperatura y/o humedad ambiente, por ejemplo 23 °C y 50% de humedad relativa.

15 **[0084]** Después se aplica una carga a las patas de la muestra de ensayo. En una realización ejemplar, se utiliza una máquina de ensayo universal Instron™ (serie 5560) para aplicar la carga a la muestra de ensayo. Una mordaza de la máquina de ensayo universal se fija a una pata y la otra mordaza de la máquina se fija a la otra pata. La máquina de ensayo universal tira de cada una de las patas de la muestra en direcciones opuestas. La máquina mide la fuerza F, utilizada para tirar de la muestra. A medida que se apartan las patas una de otra, se propaga un desgarro. El ensayo puede continuar hasta que el desgarro se propaga a lo largo de una pulgada (25 mm) de la longitud de la muestra. La máquina de ensayo universal mide la fuerza utilizada para colocar la muestra, la velocidad de separación de las mordazas y el tiempo transcurrido hasta que el desgarro se propaga a través de la muestra, por ejemplo hasta que la muestra se rompe en múltiples piezas.

25 **[0085]** Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen una resistencia a desgarro de 150 a 450 pli (26,3 a 78,8 N/mm), por ejemplo de 250 a 450 pli (43,8 a 78,8 N/mm) o de 300 a 450 pli (52,5 a 78,8 N/mm).

## 2. Resistencia a tracción (ASTM D412)

30

**[0086]** La resistencia a tracción, el módulo de tracción y el porcentaje de alargamiento a menudo se caracterizan mediante un ensayo de desgarro por tracción. El ensayo ASTM correspondiente está designado como ASTM D412, titulado "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-tension", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia.

35

**[0087]** El ensayo implica una muestra que se corta en forma de pesa usando las dimensiones del troquel C proporcionado por ASTM D412 que son: A-25 mm, B-40 mm, C-115 mm, D-32 mm, D-E-13 mm, F-19 mm, G-14 mm, H-25 mm, L-33, W-6 mm y Z-13 mm. La muestra de ensayo se sujeta por extremos opuestos y una carga se aplica a la misma. En una realización ejemplar, se utiliza una máquina de ensayo universal Instron para aplicar la carga a la muestra de ensayo. La máquina sujeta la muestra de ensayo en extremos opuestos, y pone la muestra de ensayo en direcciones opuestas. La máquina puede medir la fuerza F, utilizada para tirar de la muestra. En un procedimiento de ensayo ejemplar, se tira de la muestra hasta que se rompe. La fuerza requerida para romper la muestra es la resistencia a tracción máxima de la muestra de ensayo. Puede medirse también la cantidad de alargamiento,  $\Delta L$ , experimentada por la muestra de ensayo. La máquina de ensayo universal mide y registra el módulo de elasticidad y/o la resistencia a tracción.

45

**[0088]** Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen una fuerza de tracción de 3500 psi a 7500 psi (23,5 MPa a 54,6 MPa), por ejemplo de 4000 a 6000 psi (29,1 MPa a 43,7 MPa) o de 5000 a 5600 psi (36,4 MPa a 40,8 MPa).

50

## 3. Texus Flex (ASTM D-3629)

**[0089]** La resistencia a fatiga de un material particular se caracteriza por el ensayo TEXUS Flex. El ensayo Texus Flex mide el efecto del crecimiento del corte a diferentes tensiones, por ejemplo al 30% o al 45%. El ensayo correspondiente se designa ASTM D-3629-99, titulado "Standard Test Method for Rubber Property-Cut Growth Resistance", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia. En el ensayo Texus Flex, se forma una muesca, por ejemplo moldeada o cortada en una muestra de ensayo, por ejemplo una muesca de 0,08 pulgadas (0,20 cm). En un procedimiento de ensayo ejemplar, hay muestras gruesas, por ejemplo de 0,188 pulgadas (0,48 cm) y finas, por ejemplo 0,127 pulgadas (0,35 cm). La muesca se forma o se corta en una posición en la que se sabe que la muesca se doblará. La muestra o muestras se colocan después sobre una fijación de rueda. La muestra o muestras de ensayo se acondicionan respecto a temperatura hasta 100 °C, por ejemplo al menos 70 °C, al menos 50 °C, al menos 25 °C o al menos 0 °C. En un caso particular, las muestras se acondicionan respecto a temperatura a 70 °C. La fijación de rueda se coloca respecto al rodillo de doblado, de manera que el rodillo de doblado provoca una interferencia con las muestras a medida que están mantenidas por la fijación de rueda. Esta interferencia provoca la desviación de doblado a medida que la fijación de rueda gira. En un procedimiento de ensayo ejemplar, la

65

interferencia provoca una tensión del 45% sobre las muestras gruesas. En otro procedimiento de ensayo, la interferencia provoca una tensión del 30% sobre las muestras gruesas. Se hace girar la fijación de rueda, por ejemplo a aproximadamente 500 rpm hasta que ocurre una cantidad predeterminada de ciclos. Esta rotación provoca que los cortes crezcan. Al final del tiempo predeterminado el crecimiento de los cortes se mide y se registra.

5 La rotación continua hasta que el crecimiento del corte alcanza 0,5 pulgadas (1,27 cm). Se registra el número de ciclos necesarios para conseguir 0,5 pulgadas de crecimiento de corte.

**[0090]** Los artículos de una realización de la invención preferentemente tienen un valor Texus Flex a una tensión del 30% mayor de 10.000 ciclos, por ejemplo mayor de 20.000 ciclos o mayor de 30.000 ciclos. Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen un valor Texus Flex a una tensión del 45% mayor de 1.500 ciclos, por ejemplo mayor de 2.000 ciclos o mayor de 2.500 ciclos.

#### 4. Rebote o Elasticidad Bayshore (ASTM D-2632)

15 **[0091]** El porcentaje de elasticidad de una muestra particular a menudo se caracteriza por un Rebote o Elasticidad Bayshore, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-2632, titulado "Standard Test Method for Rubber Property - Resilience by Vertical Rebound", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia. Esta propiedad es una función tanto de la rigidez dinámica como del factor de pérdida (una medida del rendimiento de amortiguación) de un material.

20 **[0092]** El ensayo implica una pieza de lanzado metálica, que se deja caer sobre una muestra. Se mide el mayor punto de rebote de la pieza de lanzado. El valor presentado es el porcentaje de altura de caída que rebota la pieza de lanzado. Como un ejemplo específico, si una pieza se deja caer desde una altura de 25 cm y la pieza rebota hacia arriba 5 cm, el rebote sería  $5 \text{ cm} / 25 \text{ cm} = 20\%$ .

25 **[0093]** Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen valores de rebote mayores de 52 a 99,9 por ejemplo de 55 a 95 o de 58 a 90.

#### 5. Dureza Shore A (ASTM 2240-00)

30 **[0094]** La dureza de los artículos de poliuretano es una característica importante para los artículos de poliuretano de alto rendimiento de una realización de la presente invención, de acuerdo con el procedimiento ASTM D2240-00, titulado "Standard Test Method for Rubber Property Durometer Hardness", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia. De acuerdo con aspectos preferidos, la dureza se expresa en términos de dureza Shore, definida en la presente memoria como la resistencia de penetración permanente de un material, como se determina con un durómetro, tal como un durómetro HPSA, fabricado por Albuquerque, Inc. o un Durómetro Shore, fabricado por Instron. Un durómetro determina un valor de dureza (usando la escala A) para una muestra dada, aplicando presión a la muestra con la patilla de penetración del durómetro. Si la patilla de penetración penetra completamente en la muestra, se obtiene una lectura de 0 y, si no ocurre penetración, se obtiene como resultado una lectura de 100. La lectura es adimensional. Para los fines de la presente invención, el durómetro se calibra de manera que el durómetro proporciona un valor de dureza de 100 cuando la patilla de penetración se desplaza exactamente 0,1 pulgadas (2,54 mm).

45 **[0095]** Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen un valor de dureza Shore A mayor de 85A, mayor de 90A, mayor de 95A o mayor de 97A. En términos de intervalos, estos artículos, opcionalmente, tienen un valor de dureza Shore A que varía de 85A a 96A, por ejemplo de 90A a 95A o de 91A a 95A.

#### 6. Abrasión DIN (ASTM D-5963)

50 **[0096]** El procedimiento de abrasión DIN se usa habitualmente en Europa. La abrasión, resistencia de una muestra que se somete a desgaste abrasivo/friccional cuando está prestando un servicio real, a menudo se caracteriza por un ensayo de abrasión DIN. El ensayo ASTM correspondientes se designa ASTM D-5963 (DIN 53516), titulado "Test Method for Rubber Property-Abrasion Resistance Rotary Drum Abrader", cuya totalidad se incorpora en la presente memoria por referencia. Este método de ensayo mide la pérdida de volumen, o la pérdida de peso, de una muestra de ensayo por la acción de abrasión, frotando sobre una tela de calidad especificada.

60 **[0097]** Las muestras de ensayo son de forma cilíndrica, y tienen un diámetro de al menos 0,63 pulgadas (1,6 cm) y un espesor de al menos 0,25 pulgadas (0,64 cm). Se mide el peso inicial de la muestra. El ensayo de abrasión puede realizarse en un aparato que tenga un porta-muestras y un cilindro rotatorio en el que se fija la tela abrasiva. La muestra se presiona contra el cilindro rotatorio, con una fuerza de al menos 10 N. El cilindro se hace girar, mientras que la tela abrasiva está en contacto con la muestra, durante un periodo de tiempo predeterminado. Al hacer esto, la tela abrasiva desgasta una porción de la muestra. Después de que el cilindro haya girado durante el tiempo predeterminado, la muestra se retira y se pesa. La diferencia de peso se registra. La resistencia a abrasión se calcula midiendo la pérdida de peso después de que la muestra se ensaye, y se compara con la muestra original.

65

Los resultados se presentan como pérdida de volumen, típicamente milímetros cúbicos (mm<sup>3</sup>).

**[0098]** Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen un valor de abrasión DIN de no más de 30 mm<sup>3</sup>, por ejemplo no más de 25 mm<sup>3</sup> o no más de 20 mm<sup>3</sup>. En términos de intervalos, estos artículos 5 opcionalmente tienen un valor de Abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup>, por ejemplo de 5 a 25 mm<sup>3</sup> o de 5 a 20 mm<sup>3</sup>.

7. Tangente Delta (tan δ)

**[0099]** Para obtener los valores de tan δ, se utiliza un dispositivo de medición geométrica, por ejemplo ARES- 10 RDA™ fabricado por TA Instructions. Se prepara una muestra de un tamaño y forma particular, por ejemplo, un rectángulo. La muestra se forma, por ejemplo se troquea en un rectángulo con dimensiones de 1,5 pulgadas (3,75 cm) por 0,5 pulgadas (1,25 cm) por 0,25 pulgadas (0,68 cm). La muestra se somete a una tensión conocida mediante el dispositivo de medición reométrica. El módulo de almacenamiento, G', y el módulo de pérdida, G'', se calculan entonces para la muestra particular mediante el dispositivo. El módulo de almacenamiento, G', se refiere a 15 la porción de almacenamiento de la muestra. A medida que la muestra se desvía o comprime, se introduce energía en la muestra. A medida que se libera, toda la energía almacenada se devuelve. El módulo de pérdida, G'', se refiere a la porción de absorción de la muestra. A medida que la muestra se tensa, se absorbe energía en la muestra. La relación del módulo de pérdida G'' y el módulo de almacenamiento, G', es igual a tan δ.

20 **[0100]** Los valores para tan δ pueden representarse gráficamente frente a la temperatura. La temperatura a la que ocurre la tangente δ mínima, es decir, cuando tan δ llega al mínimo, será la temperatura crítica, T<sub>c</sub>. En un ejemplo, T<sub>c</sub> es de 30-160 °C.

**[0101]** Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen valores de tan δ como se 25 muestra en la **Tabla 1**:

Tabla 1 - Valores de tan δ		
Temp.	Intervalo Ancho	Intervalo Preferido
-30 °C	0,02 a 0,06	0,02 a 0,05
0 °C	--	--
30 °C	0,005 a 0,045	0,01 a 0,04
50 °C	0,005 a 0,035	0,01 a 0,03
70 °C	0,005 a 0,035	0,01 a 0,03
130 °C	0,005 a 0,035	0,01 a 0,03
150 °C	0,005 a 0,035	0,005 a 0,025

**[0102]** Como se muestra en la Tabla 1, los valores tan δ mínimos de 30 °C-160 °C son de 0,005 a 0,035, por ejemplo de 0,005 0,025 o de 0,005 a 0,020. Se entiende claramente que una tan δ mínima puede indicar la 30 temperatura crítica para un artículo.

**[0103]** El módulo de almacenamiento, G', puede obtenerse a diversas temperaturas usando TA Ares RDA. Un intervalo de temperatura ejemplar es de -50 °C a 200 °C, por ejemplo de 30 °C a 180 °C. Los valores del módulo de almacenamiento a diversas temperaturas pueden compararse en proporciones, tales como G'<sub>130 °C</sub>/G'<sub>30 °C</sub> o G'<sub>-30 °C</sub>/G'<sub>30 °C</sub>. Los artículos de una realización de la invención, preferentemente, tienen proporciones G'<sub>130 °C</sub>/G'<sub>30 °C</sub> que 35 varían de 1,05 a 3, por ejemplo de 1,06 a 2,5 o de 1,07 a 2,0. Los artículos de una realización de la invención preferentemente tienen proporciones G'<sub>-30 °C</sub>/G'<sub>30 °C</sub> que varían de 1,0 a 2,5, por ejemplo de 1,5 a 2,4 o de 1,75 a 2,3.

**[0104]** Los elastómeros de poliuretano de la invención pueden emplearse en cualquier variedad de aplicaciones de uso final. Por ejemplo, los elastómeros pueden emplearse en cubiertas no neumáticas industriales, 40 ruedas, tamices de minería, hidrociclones, paletas raspadoras, raspadores de tubería, rodillos y ruedas. En particular, los elastómeros de poliuretano de la invención, preferentemente, son muy adecuados para la formación de cubiertas no neumáticas y, en particular, para cubiertas no neumáticas para vehículos OTR. Los vehículos OTR, conocidos también como vehículos todoterreno, se usan habitualmente en aplicaciones de minería, excavación, construcción, militares y otras aplicaciones industriales pesadas, como se ha analizado anteriormente. Los vehículos 45 OTR incluyen, por ejemplo, tractores, camiones, cargadores, palas excavadoras, trituradoras, excavadoras, y pueden tener pesos operativos tan altos como de 380 a 460 toneladas.

**[0105]** Las ventajas y las características importantes de la invención serán más evidentes a partir de los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**Ejemplo 1

5 **[0106]** Una mezcla pre-polimérica que contiene 50% de Adiprene LFM 2450, que contiene 6% de MDI libre, y 50% de Adiprene LFM 2400, que contiene menos de 0,05% de MDI libre, se forma como una mezcla homogénea. La mezcla pre-polimérica tiene un nivel de MDI libre del 3%. La temperatura de la mezcla pre-polimérica se mantiene dentro de 70 °C a 90 °C. La mezcla pre-polimérica se cura con Caytur 31, que tiene una estequiometría del 95% a una temperatura de 115 °C a 127 °C. Las propiedades de este elastómero de poliuretano se muestran en la Tabla 2.

10

Ejemplo 2

15 **[0107]** Una mezcla pre-polimérica que contiene 75% de Adiprene LFM 2400, que contiene menos del 0,05% de MDI libre, y 25% de Vibrathane 8030, que contiene 12% de MDI libre, se forma como una mezcla homogénea. La mezcla pre-polimérica tiene un nivel de MDI libre del 3%. La mezcla pre-polimérica se cura con Caytur 31, que tiene una estequiometría del 95%. Las propiedades de este elastómero de poliuretano se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo A

20 **[0108]** Para comparar las propiedades de los Ejemplos 1 y 2, una mezcla pre-polimérica comparativa, que contiene 30% de Adiprene LFM 2450, que contiene 6% de MDI libre, y 70% de Adiprene LFM 2400, que contiene menos del 0,05% de MDI libre, se forma como una mezcla homogénea. La mezcla pre-polimérica tiene un nivel de MDI libre del 1,8%. La mezcla pre-polimérica se cura con Caytur 31, que tiene una estequiometría del 95%. Las propiedades de este elastómero de poliuretano comparativo se muestran en la Tabla 2.

25

Ejemplo Comparativo B

30 **[0109]** Otra mezcla pre-polimérica comparativa, que contiene Adiprene LFM 2400, que contiene menos del 0,05% de MDI libre, se cura con Caytur 31, que tiene una estequiometría del 95%. Las propiedades de este elastómero de poliuretano comparativo se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo	Tabla 2			
	1	2	A	B
% MDI	3	3-4%	1,8	menos del 0,05%
Compresión remanente (%)	24	26	26	32
Desgarro (pli) de tipo pantalón	289	337	235	140
Fragmentación (pli)	165	159	167	113
Texus Flex*				
30% (ciclos)	11.000	34.000	7.000	700
45% (ciclos)	2.500	10.000	1.400	200
Caída de bola con rebote	57	59	57	58
Dureza Shore A	95	94	94	93
Temperatura crítica, T <sub>c</sub>	140 °C	150 °C	150 °C	150 °C
Tan Δ(T <sub>c</sub> )	0,0175	0,018	0,0178	0,0177
Tan Δ (30 °C)	0,0365	0,042	0,039	0,039

\* Empezado con un corte de 2 mm de ancho.

35 **[0110]** Como se muestra en la Tabla 2, los Ejemplos 1-2 muestran un Texus Flex significativamente mejorado, mientras que tienen valores similares de dureza, rebote y Tan Δ, cuando se comparan con los Ejemplos comparativos A y B.

Ejemplo 3

40 **[0111]** El prepolímero Adiprene™ LFM 2450 (que tiene un contenido de MDI libre de aproximadamente 3-4%) se mezcla con Caytur™ 31, que tiene un contenido de MDA libre de 0-0,5%, usando una máquina de mezcla. Las

condiciones de procesamiento se proporcionan en la Tabla 3:

Condición	Valor
Temperatura	
Prepolímero (Adiprene 2450)	90 °C
Curativo (Caytur 31)	25 °
Estequiometría (% Teórico)	95%
pph Caytur (NCO = 4,5, E. W. = 230)	23,4
Temperatura del molde	115 °C 125 °C
Tiempo de empleo útil*, minutos	>10 min.
Tiempo de desmoldeo	10-20 min. a 115 °C-125 °C
Post-curado	16 horas a 115 °C

\*Tiempo hasta 100 poise, recipiente de 350 g.

**[0112]** Las propiedades del artículo de poliuretano fabricado en el Ejemplo 3 se compararon con las propiedades de Vulkollan™ 27, fabricado por Vulkoprin NV, Bélgica, en la Tabla 4. Los valores de tan  $\delta$  se comparan en la FIGURA.

Propiedad	ASTM	Ejemplo 3	Vulkollan 27
Resistencia a desgarro	D-1938	340 pli (59,5 N/mm)	190 pli (33,3 N/mm)
Resistencia a tracción	D-412	1400 psi (9,6 MPa)	1320 psi (9,1 MPa)
Valor Texus Flex a 30%	D3629-99	11.300	--
Valor Texus Flex a 45%	D3629-99	3.000	--
Rebote	D-2632	59	51
Dureza Shore A	2240-00	93A-95A	93A-96A
Abrasión DIN	D-5963	14 mm <sup>3</sup>	36 mm <sup>3</sup>
Tan $\delta$			
30 °C		0,037	0,046
Mínimo a 30-160 °C		0,018	0,043
150 °C		0,018	0,045
Propiedades Dinámicas			
Relación G'-30 a G'30		3	4
Relación G'30 a G'130		1	5

#### Ejemplo 4

10 **[0113]** El prepolímero Adiprene™ LFM 2450 (que tiene un contenido de MDI libre de 3-4%) se mezcla con Caytur™ 31, que tiene un contenido de MDA libre de 0-0,5%, de acuerdo con la relación estequiométrica mostrada en la Tabla 5, usando una máquina de mezcla. Las condiciones de procesamiento son similares a las del Ejemplo 3. En la Tabla 5 se comparan varios ensayos.

Ensayo	a	b	c	d	E	f	g
Estequiometría	90%	95%	100%	105%	110%	115%	120%
Tensión/Deformación							
Mod. 10% (psi)	550	555	543	542	544	539	518
Mod. 25% (psi)	809	822	810	806	813	815	777
Mod. 50% (psi)	1105	1122	1117	1111	1116	1136	1082
Mod. 100% (psi)	1382	1400	1397	1366	1353	1373	1295
Mod. 200% (psi)	1608	1638	1615	1524	1485	1442	1297

Tabla 5							
Ensayo	a	b	c	d	E	f	g
Estequiometría	90%	95%	100%	105%	110%	115%	120%
Mod. 300% (psi)	2006	2055	2005	1768	1662	1530	1262
Mod. 400% (psi)	2997	3109	2988	2260	1954	1673	N/A
Mod. 500% (psi)				3307	2448	1875	N/A
Tracción (psi)	5829	5688	5614	4662	3582	2093	1307
Alargamiento (%)	484	482	489	551	605	593	299
<u>Desgarro</u>							
Desgarro con fragmentación (lb.f/pulg.)	158	123	118	157	152		
Desgarro de tipo pantalón (lb.f/pulg.)	242	164	154	244	242		
Compresión remanente Método B	23	24	25	32	38	40	Pulverizado
<u>Dinámica</u>							
Tan Delta 30 °C	0,040	0,027		0,049	0,051	0,046	0,052
Tan Delta Tc	0,040	0,028		0,032	0,033	0,032	0,038
Temperatura Crítica (Tc)	130	130		130	120	110	110
<u>Texus Flex</u>							
(ciclos hasta fallo 1/2 pulgada)							
Deformación del 18%		17.300		265.000	148.000	18.000	
Deformación del 30%		11.300		96.000	16.000	2.000	
Deformación del 45%		3.000		20.000	2.000	2.000	

#### Ejemplo 5

**[0114]** El prepolímero Adiprene™ LFM 2450 (que tiene un contenido de MDI libre de 3-4%) se mezcla con Caytur™ 31-DA, que tiene un contenido de MDA libre de 0-0,5% y las propiedades se evalúan por todo el espesor del artículo. En la Tabla 6 se comparan varios ensayos.

**[0115]** En el control, se evaluaron una lámina de ensayo ASTM normalizado y el molde. Los ensayos m y n usado el mismo recipiente de colada de 5 galones. El ensayo m evaluaba las propiedades físicas de la superficie superior (libre) del artículo y el ensayo n evaluaba las propiedades físicas en el centro del artículo. El artículo para los ensayos m y n pesaba 33 libras. El recipiente de 5 galones es de 11 pulgadas de diámetro y 11 pulgadas de altura. La sección central es de aproximadamente 5,5 pulgadas desde el lado hasta la parte superior.

**[0116]** El ensayo o es un tambor de vertido 4 que podía formar un artículo de 2000 libras. Se vierten Adiprene™ LFM 2450 y Caytur™ 31-DA en un molde metálico, con inserciones tubulares metálicas. La mezcla prepolimérica se fundió a 70 °C y se cargó en un tanque de mezcla, se enfrió a 50 °C y se desgasificó. El Caytur™ 31-DA se añadió al tanque a temperatura ambiente, se mezcló y se desgasificó. La mezcla estaba a aproximadamente 45 °C durante el vertido. El molde se calentó a 50 °C, aunque el molde se enfrió durante el largo vertido de 1 hora y cuarto. El molde se movió a un horno a 120 °C. El molde y la mezcla pre-elastomérica se calentaron lentamente hasta que se alcanzó la temperatura de desbloqueo. Se permitió que la mezcla se curara durante 6-8 horas, y se retiró del molde al siguiente día. El post-curado se obtuvo dejando la pieza en el molde durante una noche a 120 °C. El molde se retiró usando dos pequeñas muestras para ensayo con adhesivo, que se insertaron en el molde antes del curado. El artículo de 2000 libras mostró una adhesión notable a estas muestras para ensayo cuando se retiró del molde.

**[0117]** El ensayo p es de la sección central de un recipiente de colada de 5 galones, que tenía las mismas dimensiones anteriores. El artículo para el ensayo p pesaba 33 libras.

<b>Tabla 6</b>					
<b>Ensayo</b>	<b>Control</b>	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>o</b>	<b>p</b>
Tamaño (libras)	ASTM plancha 5 galón 0,11 libras	5 galón 33 libras	5 galones 33 libras	tambor 4 2000 libras	5 galones 33 libras
<u>Tensión/Deformación</u>					
Mod. 10% (psi)	555	490	504	535	549
Mod. 25% (psi)	822	795	775	820	835
Mod. 50% (psi)	1122	1109	1076	1130	1143
Mod. 100% (psi)	1400	1421	1383	1437	1407
Mod. 200% (psi)	1638	1699	154	1751	1600
Mod. 300% (psi)	2055	2090	2043	2227	1870
Mod. 400% (psi)	3109	3005	2948	3497	2448
Mod. 500% (psi)	N/A	N/A	N/A	N/A	4600
Tracción (psi)	5688	5301	5701	4959	5193
Alargamiento (%)	482	478	481	445	519
<u>Desgarro</u>					
Desgarro con fragmentación (lb.f/pulg.)	158,4	123	118	156,9	152
Desgarro de tipo pantalón (lb.f/pulg.)	241,6	164	154	244	242
<u>Rebote</u>	57	52	52	51	52
Compresión remanente	23,6	23,2	20,9	24,6	22,5
<u>Método B</u>					
<u>Abrasión DIN</u>	30,1	30,6	26,5	28,8	29,2
<u>Dinámica</u>					
Tan Delta -50 °C	0,230	0,230	0,240	0,210	0,250
Tan Delta 30 °C	0,045	0,042	0,042	0,047	0,046
Tan Delta Tc	0,026	0,024	0,022	0,028	0,029
Temperatura Crítica (Tc °C)	120	140	150	130	140

**[0118]** Como se muestra en la Tabla 6, parece haber poca diferencia desde el centro al borde de la colada, en comparación con los ensayos m y n. Esto indica que el artículo se curó por todo el espesor y que tenía 5 propiedades físicas sustancialmente uniformes por todo el espesor.

**[0119]** En vista de los muchos cambios y modificaciones que pueden hacerse sin alejarse de los principios subyacentes de la invención, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas para una comprensión del alcance de protección a conseguir por la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo de elastómero de poliuretano que tiene al menos dos de las siguientes propiedades:

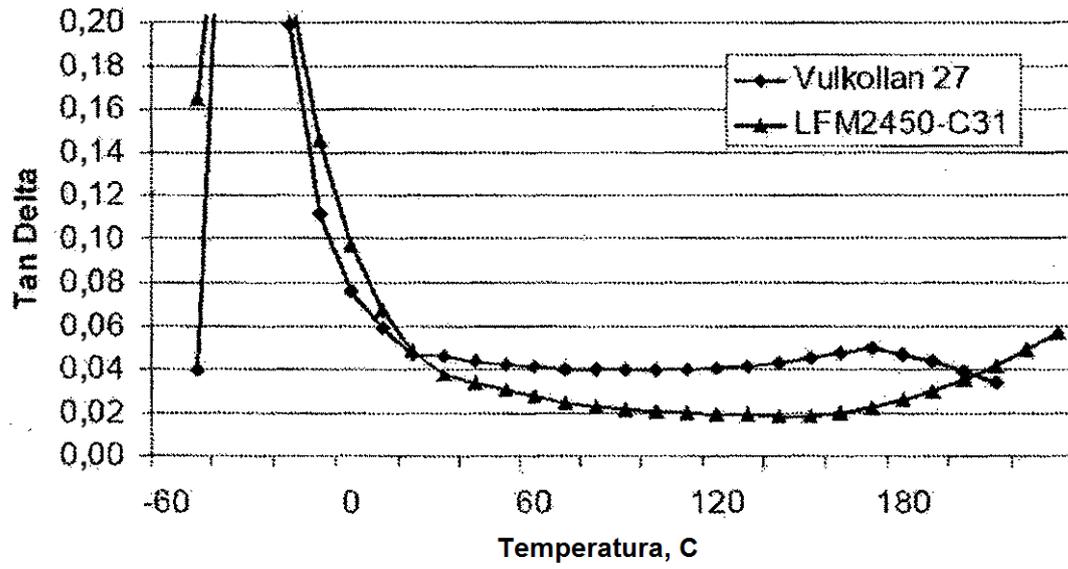
- 5 un valor de Texus Flex al 30% mayor de 10.000 ciclos de acuerdo con el procedimiento ASTM D-3629-99;  
una  $\tan \delta$  mínima a 30-160 °C de 0,010 a 0,025;  
una propiedad de resistencia al desgarro de 26,3 a 78,8 N/mm de acuerdo con el procedimiento ASTM D-1938;  
y  
10 una abrasión DIN de 5 a 31 mm<sup>3</sup> de acuerdo con el procedimiento ASTM D-5963.
2. El artículo de elastómero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el artículo de elastómero de poliuretano se forma a partir de una mezcla pre-elastomérica que comprende una mezcla pre-polimérica y un prolongador de cadena, y en el que la mezcla pre-polimérica es, preferentemente, la mezcla de reacción de un polioliol y un difenilmetano diisocianato, en el que el polioliol se selecciona entre el grupo que consiste en un poliéster, un poliéter y  
15 una policaprolactona, y el prolongador de cadena se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol; 1,6-hexanodiol; hidroquinona-bis-hidroxietil éter; resorcinol di(beta-hidroxietil) éter; resorcinol di(beta-hidroxipropil) éter; 1,4-ciclohexano dimetanol; un triol alifático; un tetrol alifático, 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina), 4,4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina); dietil tolueno diamina; t-butil tolueno diamina; dimetilto-tolueno diamina; di-p-amino-benzoato de trimetilenglicol; metilen bis ortocloroanilina, metilen bis  
20 dietilanilina; metilendianilina y complejo metilendianilina-sal; más preferentemente, el prolongador de cadena comprende el complejo metilendiamina-cloruro sódico.
3. El artículo de elastómero de poliuretano de la reivindicación 2, en el que la mezcla pre-elastomérica tiene una vida útil de 1 a 35 días a una temperatura de 70 °C.
- 25 4. El artículo de elastómero de poliuretano de la reivindicación 2, en el que la mezcla pre-polimérica comprende del 2,0% en peso al 5,0% en peso de difenilmetano diisocianato libre.
5. El artículo de elastómero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el artículo pesa de 225 kg a 7.000 kg, y  
30 tiene un espesor en los tres ejes de 10,2 cm a 493 cm.
6. El artículo de elastómero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el artículo es una cubierta no neumática que preferentemente es capaz de soportar de 9.000 kg a 91.000 kg.
- 35 7. El artículo de elastómero de la reivindicación 1, en el que el artículo de elastómero de poliuretano tiene un porcentaje de compresión remanente del 10% al 32%.
8. El artículo de elastómero de la reivindicación 1, en el que el artículo de elastómero de poliuretano tiene un valor de fragmentación mayor de 20,1 N/mm, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-470.
- 40 9. El artículo de elastómero de la reivindicación 1, en el que el artículo de elastómero de poliuretano tiene un valor de Texus Flex al 45% mayor de 1.500 ciclos, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-3629-99.
10. El artículo de elastómero de la reivindicación 1, en el que el artículo de elastómero de poliuretano tiene un valor  
45 de rebote de 52 a 99,9, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-2632.
11. El artículo de elastómero de la reivindicación 1, en el que el artículo de elastómero de poliuretano tiene un valor de dureza Shore de 85A a 96A, de acuerdo con el procedimiento ASTM 2240-00.
- 50 12. El artículo de elastómero de la reivindicación 1, que tiene propiedades dinámicas **caracterizadas por** tener una relación de  $G'_{-30\text{ °C}}$  a  $G'_{30\text{ °C}}$  de 1,0 a 2,5.
13. Un procedimiento para fabricar un elastómero de poliuretano de acuerdo con las reivindicaciones 1-12, que comprende:  
55 proporcionar una mezcla pre-polimérica que comprende un prepolímero de policaprolactona y un difenilmetano diisocianato, en el que la mezcla pre-polimérica comprende el difenilmetano diisocianato en una cantidad del 2,0% en peso al 5,0% en peso;  
mezclar la mezcla pre-polimérica con un prolongador de cadena para formar una mezcla pre-elastomérica; y  
60 curar la mezcla pre-elastomérica para formar el elastómero de poliuretano;  
opcionalmente someter la mezcla pre-elastomérica a un calentamiento post-curado de 135 °C a 160 °C. .
14. El procedimiento de la reivindicación 13, que comprende además eliminar al menos parte del difenilmetano diisocianato libre de la mezcla pre-polimérica que forma la mezcla pre-elastomérica.
- 65

15. Procedimiento para fabricar un elastómero de poliuretano, que comprende:

- 5           mezclar una primera mezcla pre-polimérica de masa  $A$  y una segunda mezcla pre-polimérica de masa  $B$ ,  
comprendiendo dicha primera mezcla pre-polimérica una primera policaprolactona que tiene preferentemente  
un peso molecular de 200 a 6000 y un  $X\%$  en peso de difenilmetano diisocianato libre, y comprendiendo dicha  
segunda mezcla pre-polimérica una segunda policaprolactona que tiene preferentemente un peso molecular  
de 200 a 6000 y un  $Y\%$  en peso de difenilmetano diisocianato libre, y en el que  $A$ ,  $B$ ,  $X$  e  $Y$  se seleccionan de  
manera que  $(AX+BY)/(A+B)$  sea de 2,0 a 5,0; y  
10           curar la primera y segunda mezclas pre-poliméricas mezcladas con un prolongador de cadena para formar  
dicho elastómero de poliuretano.

FIGURA

**Comparación de Histéresis (Tan Delta)**



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- US 20030065124 A [0046] [0047] [0048] [0053] [0057]
  - US 5703193 A [0047] [0051]
  - GB 1101410 A [0051]
  - US 4182825 A [0051]
  - US 03693908 A [0065] [0067]
- 10