

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 755**

51 Int. Cl.:

C08K 5/11 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01990526 .4**

96 Fecha de presentación: **07.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1345988**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.09.2003**

54 Título: **ELASTÓMEROS DE POLIURETANO CON MEJOR ESTABILIDAD FRENTE A LA HIDRÓLISIS.**

30 Prioridad:
20.12.2000 DE 10063497

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE AG
51368 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:
LORENZ, Klaus;
SCHÜTZE, Marc;
MICHELS, Erhard y
ECKHARDT, Alexander

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 369 755 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

Elastómeros de poliuretano con mejor estabilidad frente a la hidrólisis

Son objeto de la invención elastómeros de poliuretano (elastómeros de PUR) preparados con uso de poliesterpolioles con mejor estabilidad frente a la hidrólisis así como procedimientos para su preparación.

- 5 Los cuerpos de moldeo de poliuretano elásticos semiduros realizados en forma compacta o en celdas, es decir, de espumación ligera, se constituyen frecuentemente en base a masas de poliéster-poliuretano. Para mejorar la resistencia de estos materiales en entorno húmedo, es decir, en condiciones de efecto hidrolítico, el documento EP-A 982 336 describe añadir al componente isocianato ácidos o derivados de ácido para bloquear los grupos amino en los productos de poliadición de poliisocianato y dado el caso catalizadores amínicos ahí contenidos mediante protonación y de este modo evitar la re-escisión del enlace uretano. Para ello se usan los ácidos o derivados de ácido en exceso molar respecto a las aminas contenidas en la mezcla. El documento DE-OS 198 38 167 propone para el mismo fin el uso de anhídridos de ácido.

- 15 Se ha encontrado ahora que se obtienen poliéster-poliuretanos especialmente estables frente a la hidrólisis si se añaden a la formulación de poliuretano en cantidades subestequiométricas ésteres de ácidos carboxílicos mono- o polibásicos, cuya (primera) disociación presenta un valor de pKa de 0,5 a 4, preferiblemente de 1 a 3.

Son objeto de la invención elastómeros de poliuretano que se pueden obtener mediante reacción de

- a) di- y/o poliisocianatos con
- b) al menos un poliesterpoliol con un índice de OH de 20 a 280 y una funcionalidad de 1,8 a 2,4
- c) dado el caso otros polieterpolioles o polieteresterpolioles con índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades de 2 a 8,
- 20 d) dado el caso alargadores de cadena de bajo peso molecular con un peso molecular < 800 y/o reticulantes con índices de OH de 150 a 1870,
- en presencia de
- e) catalizadores de amina,
- 25 f) ésteres de ácidos carboxílicos mono o polibásicos cuya (primera) disociación presenta un valor de pKa de 0,5 a 4, preferiblemente de 1 a 3, conteniendo el éster de ácido carboxílico polibásico un resto de ácido carboxílico polibásico del grupo constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico y un resto alcohol del grupo constituido por metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i- o terc-butanol y fenol,
- g) dado el caso agentes de expansión y
- 30 h) dado el caso aditivos,
- siendo la relación del número de grupos éster en el componente f) y el número de grupos amino en el componente e) como máximo de 1,0, preferiblemente de 0,5 a 0,8.

- 35 Se preparan preferiblemente los elastómeros de PUR según el procedimiento del prepolímero, preparándose normalmente en la primera etapa a partir de al menos una parte del poliesterpoliol b) o su mezcla con componentes poliol c) y al menos un di- o poliisocianato a) un aducto de poliadición que presenta grupos isocianato. En la segunda etapa se pueden preparar elastómeros de PUR macizos a partir de prepolímeros que presentan grupos isocianato de este tipo mediante reacción con alargadores de cadena de bajo peso molecular y/o reticulantes d) y/o la parte residual de los componentes poliol b) o c) o su mezcla. Si se usan conjuntamente en la segunda etapa agua u otros agentes de expansión, o mezclas de los mismos, se pueden preparar elastómeros de PUR microcelulares.

- 40 Como componentes de partida a) para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos como se describen, por ejemplo, por parte de W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo aquellos de fórmula



- 45 en la que n = 2-4, preferiblemente 2, y Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2-18, preferiblemente 6-10 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4-15, preferiblemente 5-10 átomos de C, un resto hidrocarburo aromático con 6-15, preferiblemente 6-13 átomos de C, o un resto hidrocarburo aralifático con 8-15, preferiblemente 8-13 átomos de C, por ejemplo, son adecuados etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-

hexametildiisocianato (HDI), 1,12-dodecano-diisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluidiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, hexahidro-1,3- y -1,4-fenildiisocianato, perhidro-2,4'- y -4,4'-difencil-metano-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenildiisocianato, 1,4-duroildiisocianato (DDI), 4,4'-estilbendiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bi-fenildiisocianato (TODI) 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (TDI) así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difencilmetano-2,4'-y/o -4,4'-diisocianato (MDI), o naftileno-1,5-diisocianato (NDI).

Además se tienen en cuenta, por ejemplo: trifencilmetano-4,4',4"-triisocianato, polifencil-polimetileno-poliisocianatos, como se obtienen mediante condensación de anilina-formaldehído y a continuación fosgenación y se describen, por ejemplo, en los documentos GB-PS 874 430 y GB-PS 848 671, m- y p-isocianatofenilsulfonilisocianatos según el documento US-PS 3 454 606, arilpoliisocianatos perclorados, como se describen en el documento US-PS 3 277 138, poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, como se describen en el documento US-PS 3 152 162 así como en los documentos DE-OS 2 504 400, 2 537 685 y 2 552 350, norbornano-diisocianatos según el documento US-PS 3 492 301, poliisocianatos que presentan grupos alofanato, como se describen en los documentos GB-PS 994 890, BE-PS 761 626 y NL-A 7 102 524, poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, como se describen en los documentos US-PS 3 001 9731, en DE-PS 10 22 789, 1222 067 y 1 027 394 así como en DE-OS 1 929 034 y 2 004 048, poliisocianatos que presentan grupos uretano, como se describen, por ejemplo, en el documento BE-PS 752 261 o en los documentos US-PS 3 394 164 y 3 644 457, poliisocianatos que presentan grupos urea acilados según el documento DE-PS 1 230 778, poliisocianatos que presentan grupos biuret como se describen en los documentos US-PS 3 124 605, 3 201 372 y 3 124 605 así como en el documento GB-PS 889 050, poliisocianatos preparados mediante reacciones de telomerización como se describen en el documento US-PS 3 654 106, poliisocianatos que presentan grupos éster como se citan en los documentos GB-PS 965 474 y 1 072 956, en US-PS 3 567 763 y en el documento DE-PS 1 231 688, productos de reacción de isocianatos citados anteriormente con acetales según el documento DE-PS 1 072 385 y poliisocianatos que contienen ésteres de ácido graso poliméricos según el documento US-PS 3 455 883.

Es también posible usar los residuos de destilación que presentan grupos isocianato que se obtienen en la preparación de isocianatos a escala industrial, dado el caso disueltos en uno o varios de los poliisocianatos citados previamente. Además es posible usar mezclas discrecionales de los poliisocianatos citados previamente.

Se usan preferiblemente los poliisocianatos que se obtienen industrialmente fácilmente, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros ("TDI"), 4,4'-difencilmetanodiisocianato, 2,4'-difencilmetanodiisocianato, 2,2'-difencilmetanodiisocianato y polifencil-polimetileno-poliisocianatos, como se preparan mediante condensación de anilina-formaldehído y a continuación fosgenación ("MDI bruto") y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretonimina, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), de forma particular aquellos poliisocianatos modificados que se derivan de 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o bien de 4,4'- y/o 2,4'-difencilmetanodiisocianato. Son muy adecuados también naftileno-1,5-diisocianato y mezclas de los poliisocianatos citados.

Se prefiere usar especialmente en el procedimiento de acuerdo con la invención sin embargo prepolímeros que presentan grupos isocianato que se preparan mediante reacción de al menos un cantidad parcial de poliésterpoliol b) o al menos una cantidad parcial de una mezcla de poliésterpoliol b), componente poliol c) y/o alargadores de cadena y/o reticulantes d) con al menos un diisocianato aromático del grupo de TDI, MDI, TODI, DIBDI, NDI, DDI, preferiblemente con 4,4'-MDI y/o 2,4-TDI y/o 1,5-NDI dando un producto de poliadición que presenta grupos uretano y grupos isocianato con un contenido en NCO de 10 a 27% en peso, preferiblemente de 12 a 25% en peso.

Como ya se citó se pueden usar para la preparación de prepolímeros que contienen grupos isocianato mezclas de b), c) y d). No obstante según una forma de realización usada preferiblemente se preparan los prepolímeros que contienen grupos isocianato sin alargadores de cadena o reticulantes d).

Los prepolímeros que presentan grupos isocianato se pueden preparar en presencia de catalizadores. Sin embargo también es posible preparar los prepolímeros que presentan grupos isocianato en ausencia de catalizadores e incorporar estos a la mezcla de reacción para la preparación de elastómeros de PUR.

Se pueden preparar poliésterpolioles b) adecuados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en cuenta por ejemplo: ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar a este respecto tanto individualmente como también en mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres se pueden usar también los derivados de ácidos dicarboxílicos correspondientes como, por ejemplo mono- y diésteres de ácido

dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferiblemente se usan mezclas de ácido dicarboxílico de ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidad por ejemplo de 20 a 35 / 35 a 50 / 20 a 32 partes en peso y de forma particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di- y polihidroxílicos son etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o bien 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, metil-propanodiol-1,3, 1,4-
 5 butanodiol, 1,5-pentanodiol 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Preferiblemente se usan 1,2-etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano o mezclas de al menos dos de los dioles citados, de forma particular mezclas de etanodiol, 1,4-
 10 butanodiol y 1,6-hexanodiol, glicerina y/o trimetilolpropano. Se pueden usar adicionalmente poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido o-hidroxicaproico y ácido hidroxiacético.

Para la preparación de poliesterpolioles se pueden policondensar los ácidos policarboxílicos y/o derivados orgánicos, por ejemplo, aromáticos y preferiblemente alifáticos y alcoholes polihidroxílicos sin catalizador o en presencia de catalizadores de esterificación, normalmente en una atmósfera de gases inertes como, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argon, en solución y también en estado fundido a temperaturas de 150 a 300° C, preferiblemente de 180 a 230° C dado el caso a presión reducida hasta el índice de ácido deseado, que de forma ventajosa es menor de 10, preferiblemente menor de 1.

Según un procedimiento de preparación preferido se policondensa la mezcla de esterificación a las temperaturas anteriormente citadas hasta un índice de ácido de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30, a presión normal y a continuación bajo una presión menor de 50 kPa (500 mbar), preferiblemente de 1 kPa a 15 kPa (10 a 150 mbar).
 20 Como catalizadores de esterificación se tienen en cuenta, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. La policondensación se puede llevar a cabo sin embargo también en fase líquida en presencia de agentes de dilución o de arrastre como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, hasta la destilación azeotrópica del agua de condensación.

Para la preparación de poliesterpolioles se policondensan los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados con alcoholes polihidroxílicos, de forma ventajosa en la relación molar de 1 : 1 a 1,8, preferiblemente de 1 : 1,05 a 1,2. Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de 1 a 3, de forma particular de 1,8 a 2,4 y un peso molecular medio numérico de 400 a 6 000, preferiblemente de 800 a 3500.

Como poliesterpolioles adecuados son de citar además policarbonatos que presentan grupos hidroxilo. Como policarbonatos que presentan grupos hidroxilo se tienen en cuenta aquellos del tipo conocido, que se pueden preparar por ejemplo mediante reacción de dioles como 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trioxietilenglicol y/o tetraoxietilenglicol con carbonatos de dialquilo o carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo o fosgeno.

Se prefiere usar en la preparación de elastómeros de acuerdo con la invención poliesterpolioles difuncionales con un peso molecular medio numérico de 500 a 6000, preferiblemente de 800 a 3500 y de forma particular de 1000 a 3300.

Dado el caso se usan para la preparación de los elastómeros de acuerdo con la invención polieterpolioles y polieteresterpolioles c). Se pueden preparar polieterpolioles según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora que contenga de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos unidos o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis como pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro. Óxidos de alquileo adecuados contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son ejemplos tetrahidrofurano, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, preferiblemente se usan óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar individualmente, alternativamente uno después de otro o como mezclas. Se usan preferiblemente mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, usándose el óxido de etileno en cantidades de 10 a 50% como bloque terminal de óxido de etileno ("EO-cap"), de modo que los polioles que se generan presentan más del 70% de grupos terminales OH primarios. Como molécula iniciadora se tienen en cuenta agua o alcoholes di- y trihidroxílicos como etilenglicol, 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, etanodiol-1,4, glicerina, trimetilolpropano y similares. Polieterpolioles adecuados poseen una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6, con especial preferencia de 2 a 4 y pesos moleculares medios numéricos de 500 a 8000, preferiblemente de 800 a 3500. Se trata preferiblemente de poli(oxipropileno-oxietileno)polioles.

Como polieterpolioles son adecuados además de polieterpolioles modificados con polímero, preferiblemente polieterpolioles de injerto, de forma particular aquellos basados en estireno y/o acrilonitrilo, que se preparan mediante polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo, en relación en peso 90:10 a 10:90, preferiblemente de 70:30 a 30:70, en los polieterpolioles citados

previamente, así como dispersiones de polieterpoliol que contienen como fase dispersa, normalmente en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 2 a 25% en peso: por ejemplo, cargas inorgánicas, poliureas, polihidrazidas, poliuretanos que contienen unidos grupos terc-amino y/o melamina.

5 Para la mejora de la compatibilidad de poliesterpolioles de b) y de polieterpolioles de c) se pueden añadir también polieteresterpolioles. Estos se obtienen mediante propoxilación o etoxilación de poliesterpolioles preferiblemente con una funcionalidad de 1 a 3, de forma particular 1,8 a 2,4 y un peso molecular medio numérico de 400 a 6000, preferiblemente de 800 a 3500.

10 Para la preparación de elastómeros de PUR de acuerdo con la invención se pueden usar adicionalmente como componente d) alargadores de cadena difuncionales de bajo peso molecular, reticulantes tri- o tetrafuncionales o mezclas de alargadores de cadena y reticulantes.

Alargadores de cadena y reticulantes d) de este tipo se usan para la modificación de las propiedades mecánicas, de forma particular de la dureza de elastómeros de PUR. Alargadores de cadena adecuados como alcanodiolos, dialquilenglicoles y polialquilenpolioles y agentes reticulantes, por ejemplo, alcoholes tri- o tetrahidroxílicos y polialquilenpolioles oligoméricos con una funcionalidad de 3 a 4, poseen normalmente pesos moleculares < 800, preferiblemente de 18 a 400 y de forma particular de 60 a 300. Como alargadores de cadena se usan preferiblemente alcanodiolos con 2 a 12, preferiblemente 2, 4 ó 6 átomos de carbono, por ejemplo, etanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y de forma particular 1,4-butanodiol y dialquilenglicoles con 4 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, dietilenglicol y dipropilenglicol así como polioxialquilenglicoles. Son también adecuados alcanodiolos de cadena ramificada y/o no saturados normalmente con no más de 12 átomos de carbono como, por ejemplo, 1,2-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-di-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buten-1,4-diol y 2-butin-1,4-diol, diésteres de ácido tereftálico con glicolen con 2 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo ácido tereftálico-bis-etilenglicol o ácido tereftálico-bis-1,4-butanodiol, hidroxialquilenéteres de hidroquinona o resorcina, por ejemplo, 1,4-di-(β-hidroxietil)-hidroquinona o 1,3-(β-hidroxietil)-resorcina, alcanolaminas con 2 a 12 átomos de carbono como etanolamina, 2-aminopropanol y 3-amino-2,2-dimetilpropanol, N-alquildialcanolaminas, por ejemplo N-metil- y N-etil-dietanolamina, diaminas (ciclo)alifáticas con 2 a 15 átomos de carbono, como 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y 1,6-hexametilen-diamina, isoforondiamina, 1,4-ciclohexametilendiamina y 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, diaminas sustituidas con N-alquil-, N-N'-dialquilo y aromáticas, que pueden estar sustituidas también en el resto aromático con grupos alquilo, con 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono en el resto N-alquilo, como N,N'-di-etil-, N,N'-di-sec-pentil-, N,N'-di-sec-hexil-, N,N'-di-sec-decil- y N-N'-diciclo-hexil-, (p- o bien m-)fenilendiamina, N,N'-dimetil-, N,N'-di-etil-, N,N'-diisopropil-, N,N'-di-sec-butil-, N,N'-diciclohexil-, -4,4'-diamino-difenilmetano, N,N'-di-sec-butilbencidina, metilen-bis(éster metílico del ácido 4-amino-3-benzoico), 2,4-cloro-4,4'-diamino-difenilmetano, 2,4- y 2,6-toluilen-diamina.

35 Los compuestos del componente d) se pueden usar en forma de mezclas o individualmente. Se pueden usar también mezclas de alargadores de cadena y reticulantes.

Para el ajuste de la dureza de los elastómeros de PUR se pueden variar los componentes constituyentes b), c) y d) en relaciones de cantidad ampliamente relativas, aumentando la dureza con contenidos crecientes en componente d) en la mezcla de reacción.

40 Para la obtención de una dureza deseada del material se pueden determinar experimentalmente las cantidades requeridas de los componentes constituyentes b), c) y d) de forma sencilla. De forma ventajosa se usa de 1 a 50 partes en peso, preferiblemente de 3 a 20 partes en peso del alargador de cadena y/o reticulante d), referido a 100 partes en peso de los compuestos de alto peso molecular b) y c).

45 Como componente e) se pueden usar catalizadores de amina habituales para el especialista en la técnica, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentríamina y homólogos superiores (documentos DE-OS 2624 527 y 2624 528), 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetil-aminoalquil)-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)adipato, N,N,N',N'-tetra-metil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-fenil-etil-amina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas, bis-(dialquilamino)-alquiléteres así como aminas terciarias que presentan grupos amida (preferiblemente grupos formamida) según los documentos DE-OS 2523 633 y 27 32 292). Como catalizadores se tienen en cuenta también bases de Mannich conocidas de aminas secundarias, como dimetilamina y aldehídos, preferiblemente formaldehído, o cetonas como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona y fenoles, como fenol, nonilfenol o bisfenol. Aminas terciarias que presentan átomos de hidrógeno activos frente a grupos isocianato como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, sus productos de reacción con óxido de alquileo como óxido de propileno y/o óxido de etileno así como aminas secundarias-terciarias según el documento DE-OS 27 32 292. Como

catalizadores se pueden usar además silaaminas con enlaces de carbono-silicio como se describen en el documento US-PS 3 620 984, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietil-aminometil-tetra-metil-disiloxano. Adicionalmente se tienen en cuenta también bases que contienen nitrógeno como hidróxidos de tetraalquilamonio, además de hexahidrotiazinas. La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activos zerewitinoff se acelera fuertemente también mediante lactamas y azalactamas. De acuerdo con la invención se pueden usar también conjuntamente compuestos metálicos orgánicos, de forma particular compuestos de estaño orgánicos, como catalizadores adicionales. Como compuestos de estaño orgánicos se tienen en cuenta además de compuestos que contienen azufre como di-n-octil-estaño-mercáptido preferiblemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y compuestos de estaño (IV), por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño.

Los catalizadores o combinaciones de catalizadores se usan por lo general en una cantidad entre aproximadamente 0,001 y 10% en peso, de forma particular de 0,01 a 1% en peso referido a la cantidad total de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que pueden reaccionar frente a isocianatos.

Como componente f) se usan ésteres de ácidos carboxílicos mono- o polibásicos. Los valores de pKa determinados en solución acuosa de la (primera) disociación de ácidos carboxílicos son por lo general de 0,5 a 4, preferiblemente de 1 a 3. Como componentes ácidos se tienen en cuenta, por ejemplo, ácidos alquilmonocarboxílicos como ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cítrico y ácidos arilpolicarboxílicos como los isómeros y los derivados sustituidos con alquilo de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, los isómeros de ácido naftalindicarboxílico y ésteres dobles cíclicos de ácidos α -hidroxicarboxílicos como ácido amigdalico o ácido láctico. Se prefieren usar ácidos alquil C₂-C₄-policarboxílicos saturados o insaturados, con especial preferencia ácido oxálico. Como componentes alcohol se tienen en cuenta, por ejemplo, mono- y polioles alifáticos como metanol, etanol, propanol, isopropanol, como alcoholes de arilo fenol y sus derivados sustituidos con alquilo. Se prefieren monooles alifáticos, de forma particular metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i-, o terc-butanol.

El componente f) se usa en la preparación de los elastómeros de acuerdo con la invención en cantidades tales que la relación de número de grupos aminos contenidos en el componente catalizador e) al número de grupos éster contenidos en el componente f) sea como máximo de 1,0. Se prefiere elegir una relación de 0,5 a 0,8.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar en ausencia de humedad y agentes de expansión de efecto físico o químico elastómeros de PUR compactos, por ejemplo, elastómeros para moldeo de PUR.

Para la preparación de elastómeros de PUR celulares, preferiblemente microcelulares, es de uso como agente de expansión g) preferiblemente agua, que se hace reaccionar con los poliisocianatos orgánicos a) o con prepolímeros que presentan grupos isocianato in situ con formación de dióxido de carbono con grupos amino, que reaccionan por su parte con grupos isocianato adicionales dando grupos urea y actúan a este respecto como alargadores de cadena.

En tanto se deba añadir agua a la formulación de poliuretano para ajustar la densidad deseada, se usa esta normalmente en cantidades de 0,001 a 3,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2,0% en peso y de forma particular de 0,05 a 0,5% en peso, referido al peso de los componentes constitutivos a), b) y dado el caso c) y d).

Como agentes de expansión g) se pueden usar en lugar de agua o preferiblemente en combinación con agua también gases o sustancias inorgánicas u orgánicas fácilmente volátiles, que se evaporan con influjo de la reacción de poliadición exotérmica y de forma ventajosa poseen un punto de ebullición a presión normal en el intervalo de -40 a 120° C, preferiblemente de 10 a 90° C, como agentes de expansión físicos. Como agentes de expansión orgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno o alcanos perhalogenados como (R134a, R141b, R365mfc, R245fa), además de butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, heptano o dietiléter, como agentes de expansión inorgánicos, por ejemplo, aire, CO₂ o N₂O. Se puede conseguir también un efecto de expansión mediante adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con escisión de gases, por ejemplo de nitrógeno y/o dióxido de carbono, como compuestos azo, por ejemplo, azodicarbonamida o nitrilo de ácido azoisobutírico, o sales como bicarbonato de amonio, carbamato de amonio o sales de amonio de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, de sales de monoamonio de ácido malónico, ácido bórico, ácido fórmico o ácido acético. Otros ejemplos de agentes de expansión así como particularidades sobre el uso de agentes de expansión se describe en R. Vieweg, A. Höchtlen (Autor): "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, editorial Carl-Hanser, Munich, 3ª edición, 1993, páginas 115-118, 710-715.

La cantidad normalmente usada en agentes de expansión sólidos, líquidos o gases de bajo punto de ebullición, que se pueden usar respectivamente individualmente o en forma de mezclas, por ejemplo, como mezclas de líquidos o de gases o como mezclas de gas-líquido, depende de la densidad pretendida y de la cantidad usada de agua. Las

cantidades requeridas se pueden determinar de forma experimental fácilmente. Dan normalmente resultados satisfactorios cantidades de sólidos de 0,5 a 35% en peso, preferiblemente de 2 a 15% en peso, cantidades de líquidos de 0,5 a 30% en peso, preferiblemente de 0,8 a 18% en peso y/o cantidades de gas de 0,01 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, referido respectivamente al peso de los componentes constituyentes a), b), c) y dado el caso d). La carga de gas con, por ejemplo, aire, dióxido de carbono, nitrógeno y/o helio puede realizarse tanto en los compuestos polihidroxi de alto peso molecular b) y c), sobre el alargador de cadena de bajo peso molecular y/o reticulante d) como también en los poliisocianatos a) o en a) y b) y dado el caso c) y d).

A la mezcla de reacción para la preparación de elastómeros de PUR compactos y celulares se pueden incorporar dado el caso aditivos h). Son de citar, por ejemplo, aditivos tensioactivos como emulsionantes, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, agentes ignífugos, agentes nucleantes, retardantes de la oxidación, estabilizadores, agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo, colorantes, adyuvantes de dispersión y pigmentos. Como emulsionantes se tienen en cuenta, por ejemplo, sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o sales de ácidos grasos con aminas como dietilamina de ácido oleico o dietanolamina de ácido esteárico. También se pueden usar conjuntamente sales alcalinas o de amonio de ácidos sulfónicos como, por ejemplo, de ácido dodecilbeconosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico o de ácidos grasos como ácido ricínico o de ácidos grasos poliméricos como aditivos tensioactivos. Como estabilizadores de espuma se tienen en cuenta sobre todo polietersiloxanos, especialmente representantes solubles en agua. Estos compuestos se conciben por lo general de modo que esté unido un copolimerizado de óxido de etileno y óxido de propileno con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en los documentos US-PS 2 834 748, 2 917480 y 3 629 308. Son de especial interés copolímeros de polisiloxano-polioxilquileno ramificados de forma múltiple por grupos alofanato según el documento DE-OS 25 58 523. También son adecuados otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de ácido de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco, aceite de cacahuete y reguladores de celda como parafinas, alcoholes grasos y polidimetilsiloxanos. Para la mejora del efecto emulsionante, de la dispersión de la carga, de la estructura de celda y/o para su estabilización son adecuados además poliacraltos oligoméricos con restos de polioxilquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se usan normalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso de los compuestos de polihidroxi b) y c) de alto peso molecular. Se pueden añadir también retardadores de la reacción, además de pigmentos o colorantes y agentes ignífugos conocidos, además de estabilizadores frente a las influencias del envejecimiento y climatológicas, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacteriostático.

Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma así como reguladores de celda, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias de efecto fungiestático y bacteriostático de uso conjunto dado el caso de acuerdo con la invención así como particularidades sobre el modo de uso y efecto de estos aditivos se describe en R. Vieweg, A. Höchtlen (Autor): "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, editorial Carl-Hanser, Munich, 3ª edición, 1993, páginas 118-124.

Para la preparación de los elastómeros de PUR de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los componentes en cantidades tales que la relación de equivalencia de grupos NCO de poliisocianatos a) a la suma de hidrógenos reactivos frente a grupos isocianato de los componentes b), c), d) así como agentes de expansión de efecto químico eventualmente usados sea de 0,8:1 a 1,2:1, preferiblemente de 0,95:1 a 1,15:1 y de forma particular de 1,00:1 a 1,05:1.

Los materiales de PUR de acuerdo con la invención se pueden preparar según los procedimientos descritos en la bibliografía, por ejemplo, el procedimiento de una etapa o el del prepolímero, con ayuda de dispositivos de mezcla conocidos en principio por el especialista en la técnica. Se preparan preferiblemente según el procedimiento de prepolímero.

En una forma de realización de la preparación de materiales de PUR de acuerdo con la invención se mezclan de forma homogénea los componentes de partida en ausencia de agentes de expansión g) normalmente a una temperatura de 20 a 80° C, preferiblemente de 25 a 60° C, aplicándose y dejándose endurecer la mezcla de reacción en un molde abierto, dado el caso acondicionado térmicamente. En una variante adicional de la preparación de elastómeros de PUR de acuerdo con la invención se mezclan los componentes constituyentes de igual forma en presencia de agentes de expansión g), preferiblemente agua, y se rellena el molde dado el caso acondicionado térmicamente. Después del llenado se cierra el molde y se deja espumar la mezcla de reacción en compresión, por ejemplo, con un grado de compresión (relación de densidad de cuerpos de moldeo a densidad de espuma libre) de 1,05 a 8, preferiblemente de 1,1 a 6 y de forma particular de 1,2 a 4 para la formación de cuerpos de moldeo. Tan pronto como los cuerpo de moldeo posean una resistencia suficiente se desmoldean. Los tiempos de desmoldeo dependen, entre otras cosas, de la temperatura y de la geometría del molde y de la reactividad de la mezcla de reacción y es normalmente de 2 a 15 minutos.

Los elastómeros de PUR compactos de acuerdo con la invención poseen, entre otras cosas, en función del contenido en cargas y tipo de cargas, una densidad de 0,8 a 1,4 g/cm³, preferiblemente de 1,0 a 1,25 g/cm³. Los elastómeros de PUR celulares de acuerdo con la invención presentan densidades de 0,2 a 1,4 g/cm³, preferiblemente de 0,30 a 0,8 g/cm³.

- 5 Tales plásticos de poliuretano constituyen materias brutas especialmente valiosas para artículos industriales de uso en condiciones de humedad, normalmente expuestos a intemperie, como elementos de rodillos y de resorte o también suelas de zapato con constitución en una o varias capas.

Ejemplos

- 10 La preparación de probetas de ensayo de poliuretano se realizó del modo siguiente: mezcló el componente A a 45° C en un dispositivo de espumación de baja presión (NDI) con el componente B a 45° C con una relación en masa (MV) de componente A a componente B de 100:60, se vertió la mezcla en un molde basculante de aluminio acondicionado a 50° C (tamaño de 200*140*5 mm), se cerró el molde basculante y se desmoldeó el elastómero después de 3 minutos.

- 15 A partir de las placas de elastómero así preparadas se troquelaron en forma de probeta de ensayo después de 24 h de almacenamiento con un troquel de barra con mayor sección en los extremos que en la parte central del tipo Stab I (norma ISO 37 tipo I). Antes del comienzo del ensayo de envejecimiento se determinaron los valores de partida de la resistencia a la tracción para tres probetas según la norma anteriormente citada. Las probetas se sometieron después a un ensayo de envejecimiento a 70° C y 100% de humedad relativa. La forma de probetas se realizó a intervalos regulares de 2 a 5 días, tomándose una cantidad de tres probetas de ensayo de la cámara de probetas, reacondicionándose estas a 25° C durante 24 h y luego se ensayaron según DIN 53504 en relación a su resistencia a la tracción. Los resultados se resumen en la tabla 2.
- 20

Ejemplos 1 a 5

Componente A

100 partes de una mezcla de:

- 25 80,7% en peso de poli(adipato de 1,4-butanodiol-etilenglicol) (relación 14,1 : 20,5 : 65,4) con una masa molecular media numérica de 2000 g/mol
 4,7% en peso de poli(adipato de trimetilolpropano-etilenglicol) (relación 3,2 : 41,1 : 55,7) con una masa molecular media numérica de 2400 g/mol
 0,3% en peso de trietanolamina
 5,0% en peso de etilenglicol
 30 0,1% en peso de agua
 0,9% en peso de catalizador de amina diaza-biciclo-[2.2.2]-octano
 8,3% en peso de antiestático, agente de desmoldeo y emulsionante

Componente B

60 partes de un prepolímero con un contenido en NCO de 19% obtenido mediante reacción de:

- 35 56% en peso de 4,4'-MDI
 6% en peso de MDI modificada con carbodiimida con 29,8% en peso de NCO, funcionalidad 2,1 (Desmodur® CD, Bayer AG)
 38% en peso de poli(adipato de etanodiol-dietilenglicol) (relación 14,3 : 24,4 : 61,3) con una masa molecular media numérica de 2000 g/mol.
- 40 Al componente B se añadió respectivamente la cantidad indicada en la tabla 1 de éster de ácido carboxílico.

Tabla 1

Ejemplo	Compuesto en B	Partes en peso	Relación de grupos éster (éster de ácido oxálico) : grupos amino (catalizador)
1	Éster dietílico de ácido oxálico	0,6	0,5 : 1
2	Éster dietílico de ácido oxálico	1,2	1,0 : 1
3 comparativo	Éster dietílico de ácido oxálico	1,7	1,5 : 1
4 comparativo	Éster dietílico de ácido oxálico	2,3	2,0 : 1
5 comparativo	Éster dietílico de ácido oxálico	2,9	2,5 : 1

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia a la tracción residual en porcentaje de valor de partida tras días de envejecimiento a 70° C y 100% de humedad relativa				
Días	0	3	6	9	13
Sin aditivo	100,0	60,1	27,1	10,1	0,0
1	100,0	107,6	87,1	62,4	27,1
2	100,0	84,8	67,1	61,0	22,6
3 comparativo	100,0	80,9	46,3	28,4	9,9
4 comparativo	100,0	97,6	49,4	25,9	8,8
5 comparativo	100,0	84,7	43,9	16,6	6,4

REIVINDICACIONES

- 1.- Cuerpos de moldeo que contienen elastómeros de poliuretano que se pueden obtener mediante reacción de
- a) di- y/o poliisocianatos con
 - b) al menos un poliesterpoliol con un índice de OH de 20 a 280 y una funcionalidad de 1,8 a 2,4
- 5 c) dado el caso otros polieterpolioles o polieteresterpolioles con índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades de 2 a 8,
- d) dado el caso alargadores de cadena de bajo peso molecular con un peso molecular < 800 y/o reticulantes con índices de OH de 150 a 1870,
- en presencia de
- e) catalizadores de amina,
- 10 f) ésteres de ácidos carboxílicos mono o polibásico, cuya (primera) disociación presenta un valor de pKa de 0,5 a 4, conteniendo el éster de ácido carboxílico polibásico un resto de ácido carboxílico polibásico del grupo constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico y un resto alcohol del grupo constituido por metanol, etanol, n- o i-propanol, n-, i- o terc-butanol y fenol,
- g) dado el caso agentes de expansión y
- 15 h) dado el caso aditivos,
- siendo la relación del número de grupos éster en el componente f) y el número de grupos amino en el componente e) como máximo de 1,0.
- 2.- Cuerpos de moldeo según la reivindicación 1, en donde como componente a) se usa un prepolímero de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y un poliesterpoliol.
- 20 3.- Uso de cuerpos de moldeo según la reivindicación 1 como rodillos, elementos de resorte o suelas de zapato.