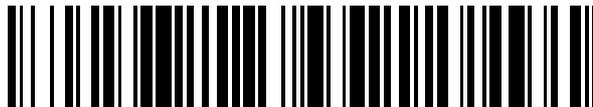


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 956**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03750695 .3**
96 Fecha de presentación: **08.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1556429**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2005**

54 Título: **ELASTÓMEROS DE POLIURETANO, PROCEDIMIENTOS PARA SU PREPARACIÓN Y SU USO.**

30 Prioridad:
21.10.2002 DE 10248949

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
MICHEL, Erhard;
NEFZGER, Hartmut y
SCHLEIERMACHER, Stephan

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 375 956 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, procedimientos para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a elastómeros de poliuretano con densidad de nudos definida, a un procedimiento para su preparación usando polioleterésteres especiales y a su uso, especialmente para la fabricación de componentes de elastómeros de poliuretano microcelulares y sólidos.

En el pasado ya se han descrito distintos procedimientos para preparar poliuretanos que en el llamado segmento blando contienen al mismo tiempo tanto grupos poliéter como también grupos poliéster.

10 Una variante (Plominska-Michalak, B.; Lisoska, R.; Balas, A. Journal of Elastomers and Plastics (26) 1994, 327-334) consiste en hacer reaccionar un prepolímero de NCO basado en poliéter con un polioléster. En el elastómero de poliuretano resultante tanto se reduce la abrasión, mejora la resistencia a la flexión a largo plazo a temperatura ambiente y a -15 °C como también se reduce la viscosidad del prepolímero de NCO en comparación con un prepolímero de NCO basado en poliéster. Sin embargo, es desventajoso que la mezcla segura de los componentes se dificulte debido a la gran diferencia de viscosidad de los componentes de reacción entre sí. Además, es desventajoso el riesgo inherente de separaciones de microfases en el llamado segmento blando del elastómero de poliuretano, que repercute desventajosamente en las propiedades finales.

15 Otra variante (documento DE-A 199 27 188) propone mezclar físicamente poliéteres y poliésteres en la formulación de polioliol. De esta forma, pueden obtenerse poliuretanos con resistencia al aceite mejorada en comparación con los poliéter-poliuretanos puros. Es desventajosa la insuficiente estabilidad al almacenaje de las formulaciones de polioliol, ya que se segregan macroscópicamente después de relativamente poco tiempo debido a la baja compatibilidad de los poliésteres y los poliéteres. El usuario de un sistema de este tipo experimenta de forma no deseada dificultades en lo referente al almacenamiento y a la logística.

20 Las desventajas previamente mencionadas se evitan con polioleterésteres estables a la separación que pueden prepararse mediante procedimientos de síntesis discontinuos: inserción en poliéteres, alcoxilación de un poliéster con óxido de alquileo, policondensación con óxido de alquileo, policondensación de dos etapas y de una sola etapa.

25 Sin embargo, en la práctica se muestra que los polioleterésteres de este tipo no proporcionan PU con resistencias a la flexión a largo plazo generalmente buenas, especialmente cuando se expusieron a un envejecimiento por hidrólisis.

30 En el documento US-A 5 436 314 (Inserción en poliéteres) se hacen reaccionar ácidos carboxílicos o anhídridos de ácido carboxílico en presencia de ácidos de Brönsted fuertes con poliolésteres y se obtienen polioleterésteres con grupos éster estadísticamente distribuidos. No obstante, estos productos no poseen segmentos de polimetileno de diferentes longitudes, aunque en muchos poliésteres contribuyen esencialmente a sus buenas propiedades. Además, las sales metálicas de ácidos de Brönsted fuertes contaminan los polieterésteres y reducen la estabilidad de sus enlaces éster a la hidrólisis, de manera que su uso, por ejemplo, en suelas de zapato conduce a materiales de calidad inferior.

35 En la alcoxilación de un poliéster con óxido de alquileo inicialmente se preparan poliésteres y luego se alcoxilan con óxido de alquileo. Este procedimiento está muy extendido y conduce a copolímeros de 3 bloques, los polioléster-bloque-poliéteres. Una desventaja inmanente del procedimiento es que la estructura de bloques complejamente generada de los polioléster-bloque-poliésteres no está en equilibrio de transesterificación. Por tanto, pueden reorganizarse a alta temperatura y perder su constitución estructural. Esto repercute de forma no deseada en su estabilidad durante el almacenamiento.

40 En el documento DE-A 198 58 104 se sintetiza en la primera etapa un ácido poliestercoarboxílico a partir de ésteres cíclicos, alcoholes y ácidos carboxílicos y en la siguiente etapa se alcoxila con óxido de etileno u óxido de propileno, preferiblemente sin catalizadores adicionales. Los productos sirven de materias primas para espumas rígidas. Allí reducen el escogimiento, elevan la resistencia y reducen la tendencia a la cristalización. Sin embargo, estas ventajas sólo pueden realizarse cuando al menos un componente de polioliol o un isocianato posean una funcionalidad numérica media claramente superior a 2 que permita sintetizar un sistema de poliuretano altamente reticulado. Como se sabe generalmente en la técnica, de esta forma no pueden obtenerse elastómeros microcelulares con buenas propiedades como, por ejemplo, buena resistencia a la flexión a largo plazo. Además, los ésteres cíclicos, a partir de los cuales se sintetizan los poliolésteres de la primera etapa de síntesis, no pueden prepararse sin elevado coste ya que primero deben obtenerse a partir de mezclas de ésteres lineales y cíclicos mediante extracción o destilación, lo que es una gran desventaja de este procedimiento.

5 En el documento US-A 4 487 853 se preparan semiésteres de ácido como etapa intermedia esterificando poliolésteres con anhídridos de ácido carboxílico, etoxilando a continuación con catálisis mediante aminas o compuestos de estaño, obteniéndose polioléster-co-poliésteres pobres en grupos éster con alta proporción de grupos terminales hidroxilo primarios. No obstante, es desventajoso que los grupos éster se utilicen con un exceso muy alto en comparación con los grupos éster, de manera que no resultan completamente las ventajas de poliolesterésteres o polioléster-bloque-poliésteres típicos. Además, para la síntesis de ésteres de ácido adípico, que representan materias primas importantes para elastómeros de poliuretano, deben usarse anhídridos de ácidos dicarboxílicos la mayoría de las veces caros como productos de partida.

10 En el documento WO 200127185 se usan catalizadores de cianuro metálico doble. Permiten iniciar bloques de éster sobre poliolésteres con pocos productos secundarios y grupos terminales insaturados. Los productos poseen una buena miscibilidad con éteres y ésteres que se recomiendan como tensioactivos o promotores de fase. No obstante, como desventaja resulta que con los catalizadores de cianuro metálico doble no pueden prepararse como es sabido poliésteres con alto número de grupos terminales hidroxilo primarios ya que la polimerización de óxido de etileno se inicia en pocas funciones hidroxilo y allí sintetiza unidades de poli(óxido de etileno) de alto peso molecular. Por tanto, los polioléster-bloque-poliésteres presentados en el documento WO 200127185 sólo pueden aplicarse limitadamente en formulaciones de polioliol y concretamente cuando para la aplicación sean suficientes polioles con grupos hidroxilo poco reactivos en su mayoría secundarios. Esta limitación es una gran desventaja para numerosas aplicaciones.

20 En el documento DE-A 21 10 278 (Policondensación con óxido de alquileo) reaccionan polioléster, anhídrido de ácido carboxílico y óxido de alquileo en un procedimiento de un solo paso dando poliolesterésteres con unidades de poliéster estadísticamente distribuidas. Inherentemente al procedimiento, los óxidos de alquileo sólo forman puentes de dimetileno derivatizados. Faltan puentes de carbono más largos como se usan en los ésteres de butanodiol o hexanodiol. Además, en este procedimiento debe usarse el caro anhídrido de ácido adípico.

25 En el documento DE-A 34 37 915 [Policondensación de dos etapas] se hace reaccionar un polioléster con un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico o un éster de ácido carboxílico dando un ácido poliester-carboxílico que en una segunda etapa reacciona con alcoholes alifáticos dando el verdadero poliolesteréster. A este respecto son desventajosos, por una parte, el procedimiento de varias etapas y, por otra parte, los caros derivados de ácido carboxílico. El documento DE-A 34 37 915 describe un procedimiento similar. A este respecto, un ácido poliester-policarboxílico convencional no se sintetiza a partir de poliolésteres, sino que se hace reaccionar con poliolésteres y alcanoles alifáticos.

30 Según el documento EP-A 0 601 470 [Policondensación de una sola etapa] se condensan ácidos policarboxílicos, mezclas de alcanodiolos y poliolésteres dando poliolesterésteres estadísticamente distribuidos con una relación de grupos éster con respecto a grupos éster en el poliolesteréster de 0,3 a 1,5. La ventaja especial de este procedimiento consiste en que con estos poliolesterésteres pueden prepararse espumas blandas de poliuretano con desarrollo de neblina reducida. A este respecto, los poliolesterésteres se hacen reaccionar con poliisocianatos.

35 Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición poliuretanos microcelulares que presentaran propiedades de flexión a largo plazo mejoradas tanto a temperatura ambiente como a -15 °C como también después de un envejecimiento por hidrólisis (a 70 °C y una humedad del aire del 95 % durante 7 días).

40 Se encontró sorprendentemente que los poliolesterésteres constituidos por mezclas de alcanopolioliol y poliolésteres especiales cuya funcionalidad numérica media se encuentra de 1,9 a 2,5, preferiblemente de 1,95 a 2,1, y con especial preferencia de 2,001 a 2,08 y cuya relación de grupos éster con respecto a grupos éster puede variar preferiblemente de 0,3 a 2,5, preferiblemente de 0,6 a 2,0, y con especial preferencia de 0,9 a 1,5, reaccionan con poliisocianatos dando elastómeros de poliuretano resistentes a la hidrólisis que antes y después del envejecimiento por hidrólisis poseen muy buenas resistencias a la flexión a largo plazo, siempre y cuando la densidad de nudos de los elastómeros de poliuretano se encuentre de 0,1 mol/kg a 0,0001 mol/kg, preferiblemente de 0,08 a 0,001 mol/kg, con especial preferencia de 0,04 a 0,01 mol/kg.

50 Por "densidad de nudos de los elastómeros de poliuretano" (unidad: [mol/kg]) se entiende el número de sitios de reticulación química permanente trivalentes del elastómero de poliuretano en moles por kilogramo de elastómero de PU. Para esto se incluyen las cantidades de sustancias de todas las moléculas de las materias primas de partida del elastómero de poliuretano con una funcionalidad superior a 2. Para poder tratar todos los sitios de reticulación como sitios de reticulación trifuncionales, las funcionalidades de especies moleculares de mayor funcionalidad se ponderan de forma distinta: las moléculas trifuncionales se ponderan con 1, las tetrafuncionales con 2, las pentafuncionales con 3, las hexafuncionales con 4, etc. Según esta definición, un poliuretano a partir de los componentes equivalentemente espumados polidioléster, 1,4-butanodiol, trietanolamina, pentaeritritol con una mezcla de 1,21 % en peso de 2,4'-difenilmetanodisocianato y 98,79 % en peso de 4,4'-difenilmetanodisocianato tendría una densidad de nudos de los elastómeros de 0,69 mol/kg, como muestra a modo de ejemplo el cálculo en la siguientes tabla.

Tabla: Ejemplo del cálculo de la densidad de nudos de los elastómeros

Componente	Masa [g]	Masa molar [g/mol]	Cantidad de sustancia [moles]	Funcionalidad	Puntos de reticulación trifuncionales ponderados por molécula	Puntos de reticulación [mol/100 g]	Puntos de reticulación [mol/kg]
Polidioléster	35,47	3032,43	0,0117	2	0	0,000	0,00
1,4-Butanodiol	8,87	90,12	0,0984	2	0	0,000	0,00
Trietanolamina	4,43	149,20	0,0297	3	1	0,030	0,30
Pentaeritritol	2,66	136,20	0,0195	4	2	0,039	0,39
MDI*	48,57	250,75	0,1937	2	0	0,000	0,00
Suma	100,00	Suma de los puntos de reticulación = Densidad de nudos de los elastómeros [mol/kg]					0,69

* Mezcla de 1,21 % en peso de 2,4'-difencilmetanodiisocianato y 98,79 % en peso de 4,4'-difencilmetanodiisocianato

Por tanto, son objeto de la invención elastómeros de poliuretano que presentan una densidad de nudos de 0,1 mol/kg a 0,0001 mol/kg, preferiblemente de 0,08 a 0,001 mol/kg, con especial preferencia de 0,04 a 0,01 mol/kg, que pueden obtenerse mediante reacción de

- 5 a) al menos un poliolester con un peso molecular promedio en peso de 1000 g/mol a 6000 g/mol, preferiblemente de 2500 g/mol a 5000 g/mol, una funcionalidad numérica media de 1,9 a 2,5, preferiblemente de 1,95 a 2,1 y con especial preferencia de 2,001 a 2,08, y una relación de grupos éter con respecto a grupos éster del poliolester de 0,3 a 2,5, preferiblemente de 0,6 a 2,0, con especial preferencia de 0,9 a 1,5, que puede obtenerse mediante policondensación de
- 10 a1) al menos uno o varios ácidos dicarboxílicos con hasta 12 átomos de carbono y/o sus derivados,
- a2) al menos uno o varios poliolésteres con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, preferiblemente de 2500 g/mol a 5000 g/mol, una funcionalidad promedio de 1,7 a 2,5, así como una proporción del 70 % al 100 % de grupos OH primarios, preferiblemente del 85 % al 96 % de grupos OH primarios, y
- 15 a3) al menos uno o varios polioles con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 62 g/mol a 200 g/mol, una funcionalidad numérica media de 2 a 8 y con al menos 2 grupos OH (primarios) terminales por molécula,
- b) dado el caso polioles de polímeros que presentan índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades promedio de 1,7 a 4, preferiblemente de 1,8 a 3,5, y que contienen del 1 al 50 % en peso, preferiblemente del 1 al 45 % en peso de cargas, referido al poliol de polímero,
- 20 c) extensores de cadena de bajo peso molecular con funcionalidades promedio de 1,8 a 2,1 y con un peso molecular numérico medio de 18 g/mol a 750 g/mol, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 62 g/mol a 200 g/mol, y/o reticulantes con funcionalidades promedio de 2,2 a 8, preferiblemente de 2,5 a 4, y con un peso molecular numérico medio de 18 g/mol a 750 g/mol,
- 25 d) extensores de cadena de bajo peso molecular con funcionalidades promedio de 1,8 a 2,1 y con un peso molecular numérico medio de 18 g/mol a 750 g/mol, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 62 g/mol a 200 g/mol,
- en presencia de
- d) dado el caso catalizadores,
- e) dado el caso agentes de expansión y
- f) dado el caso aditivos, con
- 30 g) al menos un poliisocianato seleccionado del grupo constituido por

- g1) poliisocianatos orgánicos,
 g2) poliisocianatos modificados y
 g3) prepolímeros de NCO basados en g1) y/o g2) y un poliol x), seleccionándose el poliol x) del grupo constituido por x1)poliolésteres, x2)polioleterésteres y x3)mezclas de x1) y x2),
 5 g4) así como mezclas de g1), g2) y g3).

Por un "polioleteréster" se entiende un compuesto que presenta grupos éter, grupos éster y grupos OH.

Los polioleterésteres a) que van a usarse según la invención presentan un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, preferiblemente de 2500 g/mol a 5000 g/mol, una funcionalidad de hidroxilo numérica media de 1,9 a 2,5, preferiblemente de 1,95 a 2,1 y con especial preferencia de 2,001 a 2,08, y una relación de grupos éter con respecto a grupos éster de 0,3 a 2,5, preferiblemente de 0,6 a 2,0 y con especial preferencia de 0,9 a 1,5.

Para la preparación de polioleterésteres son adecuados ácidos dicarboxílicos orgánicos a1) con hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono que se usan por separado o en mezcla. A modo de ejemplo son de mencionar ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ftálico, ácido pimélico y ácido sebácico, así como especialmente ácido glutárico, ácido fumárico, ácido succínico y ácido adípico. Como derivados de estos ácidos pueden usarse, por ejemplo, sus anhídridos, así como sus ésteres y semiésteres con alcoholes monofuncionales de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono.

Como componente a2) para la preparación de polioleterésteres se usan polioléteres que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas de iniciador, preferiblemente alcoholes polihidroxílicos. Las moléculas de iniciador son al menos difuncionales, pero dado el caso también pueden contener proporciones de moléculas de iniciador de mayor funcionalidad, especialmente trifuncionales. La alcoxilación se realiza normalmente en dos etapas. Primero se alcoxila en presencia de catalizadores básicos o catalizadores de cianuro metálico doble con preferiblemente óxido de propileno o menos preferiblemente óxido de 1,2-butileno o menos preferiblemente óxido de 2,3-butileno y luego se etoxila con óxido de etileno. La proporción de óxido de etileno en el polioléter asciende a del 10 % en peso al 40 % en peso, preferiblemente del 15 % en peso al 35 % en peso.

Al componente a3) pertenecen preferiblemente dioles con grupos OH primarios y pesos moleculares numéricos medios de ≤ 750 g/mol, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 62 g/mol a 200 g/mol; como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buteno-1,4-diol y 2-butino-1,4-diol, éterdioles como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, tetrabutilenglicol, dihexilenglicol, trihexilenglicol, tetrahexilenglicol y mezclas de oligómeros de alquilenglicoles como dietilenglicol.

Además de los dioles también pueden usarse conjuntamente polioles con funcionalidades numéricas medias de > 2 a 8, preferiblemente de 2,1 a 5, con especial preferencia de 3 a 4, por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerina, sorbitano y pentaeritritol, así como polioles de poli(óxido de etileno) iniciados sobre trioles o tetraoles con pesos moleculares promedio inferiores a 750 g/mol, preferiblemente de 18 g/mol a 400 g/mol, con especial preferencia de 62 g/mol a 200 g/mol.

Del grupo de los dioles puede usarse cualquiera por sí solo o en combinación con otros dioles y polioles. Los di- y polioles también pueden añadirse posteriormente a un polioléster, aún cuando de esta manera no reaccionen o no reaccionen hasta alcanzar el equilibrio de policondensación en la reacción de esterificación. La cantidad relativa de polioles se limita por la funcionalidad de hidroxilo numérica media prefijada del polioleteréster a).

Como polioles de polímeros b) son adecuados polioles modificados con polímeros, especialmente polioles de polímeros de injerto basados en poliéteres, poliésteres o polioleterésteres. Como componentes de injerto son especialmente adecuados aquellos basados en estireno y/o acrilonitrilo que se preparan por polimerización *in situ* de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo, en la relación en peso 90:10 a 10:90, preferiblemente de 70:30 a 30:70,. Como componente b) también son adecuadas dispersiones de poliol que contienen como fase dispersa - normalmente en cantidades del 1 al 50 % en peso, preferiblemente del 1 al 45 % en peso, referido a cargas de poliol de polímero, por ejemplo, cargas inorgánicas, poliureas (PHD), polihidrazidas, poliuretanos que contienen unidos grupos terc-amino y/o melamina.

Para la preparación de los elastómeros de poliuretano según la invención se usan adicionalmente como componente c) extensores de cadena difuncionales de bajo peso molecular, reticulantes con funcionalidades numéricas medias de 2,2 a 8 o mezclas de extensores de cadena y reticulantes.

Los extensores de cadena y reticulantes c) de este tipo se usan para modificar las propiedades mecánicas, especialmente la dureza de los elastómeros de poliuretano. Extensores de cadena adecuados son compuestos como se han descrito bajo el componente a3), así como diésteres de ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono como, por ejemplo, éster bis-2-hidroxiétilico de ácido tereftálico o éster bis-4-hidroxibutílico de ácido tereftálico, éteres hidroxialquilénicos de hidroquinona o resorcinol como, por ejemplo, 1,4-di-(β-hidroxiétil)-hidroquinona o 1,3-(β-hidroxiétil)-resorcinol, N-alquildialcanolaminas con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, N-metil- y N-etil-dietanolamina. Adicionalmente a los agentes de reticulación mencionados bajo el componente a3), reticulantes son, por ejemplo, trioles, tetraoles, poliolalquilenos oligoméricos, aminas y diaminas aromáticas y alifáticas con una funcionalidad de 2,2 a 8, preferiblemente de 3 a 4, que normalmente poseen pesos moleculares de ≤ 750 g/mol, preferiblemente de 18 a 400 g/mol, con especial preferencia de 62 a 200 g/mol.

La cantidad relativa de polieno y tetraoles se limita por la densidad de nudos prefijada del elastómero de poliuretano según la invención en combinación con la funcionalidad de hidroxilo promedio del poliolesteréster a).

Los compuestos del componente c) pueden usarse en forma de mezclas o por separado. También pueden usarse mezclas de extensores de cadena y reticulantes.

Como componente d) pueden usarse catalizadores de amina corrientes para el experto, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, pentametil-dietilentriamina y homólogos superiores, 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, bis-(dimetilaminoalquil)-piperazinas, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetilo), N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-fenil-etilamina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, bis-(dimetilaminopropil)-amina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, diazabicycloundeceno, amidinas monocíclicas y bicíclicas, éteres bis-(dialquilamino)-alquílicos como, por ejemplo, éter bis(dimetilaminoétilico), así como aminas terciarias que presentan grupos amida (preferiblemente grupos formamida). Como catalizadores también se consideran bases de Mannich en sí conocidas de aminas secundarias como dimetilamina, y aldehídos, preferiblemente formaldehído, o cetonas como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona, y fenoles como fenol, N-nonilofenol o bisfenol A. Aminas terciarias que presentan átomos de hidrógeno activos Zerewittinoff a grupos isocianato como catalizador son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimeteletanolamina, sus productos de reacción con óxidos de alquileo como óxido de propileno y/u óxido de etileno, así como aminas secundarias- terciarias. Como catalizadores pueden usarse además silaaminas con enlaces carbono-silicio, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietil-aminometil-tetrametil-disiloxano. Además, también se consideran bases que contienen nitrógeno como hidróxidos de tetraalquilamonio, además de hexahidrotiazinas. La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activos Zerewitinoff también se acelera fuertemente por lactamas y azalactamas.

En ausencia de humedad y agentes de expansión de acción física o química pueden prepararse elastómeros de poliuretano compactos, por ejemplo, suelas de zapato de poliuretano.

Para la preparación de elastómeros de poliuretano microcelulares, como agente de expansión e) se usa preferiblemente agua que reacciona con el componente de isocianato g) *in situ* con formación de dióxido de carbono y grupos amino que, por su parte, reaccionan más adelante con otros grupos isocianato dando grupos urea y a este respecto actúan de extensores de cadena.

Siempre y cuando a la formulación de poliuretano se añada agua para ajustar la densidad deseada, ésta se usa normalmente en cantidades del 0,001 al 3,0 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 2,0 % en peso y especialmente del 0,05 al 1,0 % en peso, referido al peso de los componentes a) a f).

Como agentes de expansión e) pueden usarse en lugar de agua o preferentemente en combinación con agua también gases o sustancias inorgánicas u orgánicas ligeramente volátiles que se evaporan bajo la acción de la reacción de poliadición exotérmica y preferiblemente poseen un punto de ebullición a presión normal en el intervalo de -40 a 120 °C, preferiblemente de -30 a 90 °C. Como agentes de expansión orgánicos se consideran, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno o alcanos perhalogenados como R134a, R141b, R365mfc, R245fa, además de n-butano, iso-butano, iso-pentano, n-pentano, ciclohexano, n-hexano, iso-hexano, ciclohexano, n-heptano, iso-heptano o éter dietílico, como agentes de expansión inorgánicos, por ejemplo, aire, CO₂ o N₂O. Una acción de expansión también puede lograrse mediante la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con desprendimiento de gases, por ejemplo, de nitrógeno y/o dióxido de carbono, como compuestos azoicos, por ejemplo, azodicarbonamida o azobisisobutironitrilo, o sales como bicarbonato de amonio, carbamato de amonio o sales de amonio de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, 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 describen en R. Vieweg, A. Höchtlen (Hrsg.): "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 3ª edición, 1993, pág. 115 a 118, 710 a 715.

La cantidad que va a usarse apropiadamente de agentes de expansión sólidos, líquidos de bajo punto de ebullición o gases que se usan respectivamente por separado o en forma de mezclas, por ejemplo, como mezclas de líquidos o gases o como mezclas de gas-líquido depende evidentemente de la densidad prevista y de la cantidad de agua usada. Las cantidades necesarias pueden determinarse fácilmente experimentalmente. Resultados satisfactorios proporcionan normalmente cantidades de sólidos, cantidades de líquidos y/o cantidades de gases del 0,01 al 35 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 6 % en peso, referido respectivamente al peso de los componentes a) a f). La carga de gas con, por ejemplo, aire, dióxido de carbono, nitrógeno y/o helio puede realizarse tanto mediante los compuestos de polihidroxilo de mayor peso molecular a) y b) como también mediante los compuestos d) y f) como también mediante los poliisocianatos g).

La mezcla de reacción para la preparación de los elastómeros de poliuretano compactos o celulares puede proveerse dado el caso de aditivos f). Son de mencionar, por ejemplo, aditivos tensioactivos como emulsionantes, estabilizadores de espuma, reguladores de la celularidad, agentes ignífugos, agentes de nucleación, retardantes de la oxidación, estabilizadores, lubricantes y agentes de desmoldeo, colorantes, coadyuvantes de dispersión y pigmentos. Como emulsionantes se consideran, por ejemplo, las 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 pueden usarse conjuntamente sales alcalinas o de amonio de ácidos sulfónicos como, por ejemplo, de ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftalenmetanodisulfónico o de ácidos grasos como ácido ricinoleico o de ácidos grasos poliméricos como aditivos tensioactivos. Como estabilizadores de espuma se consideran sobre todo poliétersiloxanos, especialmente representantes solubles en agua. Estos compuestos se sintetizan en general de forma que un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno esté unido con un resto de polidimetilsiloxano. Son de especial interés copolímeros de polisiloxano-polioxialquileno múltiplemente ramificados mediante grupos alofanato. También son adecuados otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco, aceite de cacahuete y reguladores de la celularidad como parafinas, alcoholes grasos y polidimetilsiloxanos. Para mejorar la acción emulsionante, la dispersión de la carga, la estructura celular y/o para su estabilización son además adecuados poliácridatos oligoméricos con restos de polioxialquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se emplean normalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los compuestos de polihidroxilo de mayor peso molecular a) y b). También pueden añadirse retardantes de la reacción, antiestáticos como, por ejemplo, Catafor®Ca 100, además de pigmentos o colorantes y agentes ignífugos en sí conocidos, además de estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y la intemperie, plastificantes y sustancias que acción fungistática y bacteriostática.

Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma, así como reguladores de la celularidad, retardantes de la reacción, estabilizadores, sustancias ignífugas, plastificantes, colorantes y cargas que dado el caso van a usarse conjuntamente, así como sustancias que acción fungistática y bacteriostática, así como particularidades sobre el modo de uso y de acción de estos aditivos se describen en R. Vieweg, A. Höchtlén (Hrsg.): "Kunststoff-Handbuch", tomo VII, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 3ª edición, 1993, pág. 118 a 124.

Como componente g1) son adecuados poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos de fórmula



en la que $n = 2-7$, preferiblemente 2, y Q significa un resto de hidrocarburo alifático con 2 a 18, preferiblemente 6 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferiblemente 5 a 10 átomos de C, un resto de hidrocarburo aromático con 6 a 15, preferiblemente 6 a 13 átomos de C, o un resto de hidrocarburo aralifático con 8 a 15, preferiblemente 8 a 13 átomos de C; por ejemplo, son adecuados 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-tri-metil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, hexahidro-1,3- y -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y -4,4'-difencil-metano-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,4-naftalendiisocianato (1,4-NDI), 1,5-naftalendiisocianato (1,5-NDI), 1,4-duroildiisocianato (DDI), 4,4'-estilbendiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato (TODI), 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato (TDI), difencilmetano-2,4'-, -2,2'- y -4,4'-diisocianato (MDI) y representantes con mayor número de núcleos de la serie de los difencilmetanodiisocianatos. Los compuestos mencionados y sus isómeros pueden usarse respectivamente por separado o en forma de mezclas.

Preferiblemente se usan los poliisocianatos técnicamente fácilmente accesibles, por ejemplo, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, naftilén-1,5-diisocianato, 4,4'-difencilmetanodiisocianato, 2,4'-difencilmetanodiisocianato, 2,2'-difencilmetanodiisocianato y polifenil-polimetilén-poliisocianatos, como se preparan mediante condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación ("MDI bruto"), pudiendo usarse los poliisocianatos por separado o en forma de mezclas.

Se prefieren especialmente mezclas de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

Como isocianatos modificados g2) se consideran, por ejemplo: poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida como, por ejemplo, bis(4,4'-difenilmetano)carbodiimida, poliisocianatos que presentan grupos alofanato, poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, poliisocianatos que presentan grupos uretano, poliisocianatos que presentan grupos urea acilados, poliisocianatos que presentan grupos biuret, poliisocianatos preparados mediante reacciones de telomerización, productos de reacción de los isocianatos anteriormente mencionados con acetales y poliisocianatos que contienen ésteres de ácidos grasos poliméricos.

Se prefieren especialmente aquellos poliisocianatos modificados que se derivan de 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato o de naftilen-1,5-diisocianato y sus mezclas.

10 Los polioleterésteres x2) se preparan mediante condensación de uno o varios ácidos dicarboxílicos a1) con al menos uno o varios polioles de los componentes a3), c) y/u otros polioles de cadena corta y) y con al menos uno o varios polioles de cadena larga de los componentes a2) o z).

15 Los polioleterésteres x2) pueden ser idénticos a los polioleterésteres a). Sin embargo, también pueden prepararse basándose en polioléteres o mezclas de varios polioléteres z) con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, preferiblemente de 2500 g/mol a 5000 g/mol, y una funcionalidad promedio de 1,7 a 2,5 y menos del 70 % de grupos OH primarios. Estos polioléteres z) se obtienen mediante alcoxilación de moléculas de iniciador, preferiblemente alcoholes. Las moléculas de iniciador son al menos difuncionales, pero dado el caso también pueden contener proporciones de moléculas de iniciador de mayor funcionalidad, especialmente trifuncionales. La alcoxilación se realiza en dos etapas. Primero se alcoxila bajo catálisis básica o bajo catálisis con cianuro metálico 20 doble con óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y después se etoxila dado el caso. La proporción de óxido de etileno en el poliéter asciende a entre el 0 % en peso y el 10 % en peso.

25 Como componente y) pueden usarse reticulantes y extensores de cadena como se describe bajo c) y/o polioles con una funcionalidad de hidroxilo promedia de 2 a 8, con uno o dos grupos hidroxilo secundarios y pesos moleculares numéricos medios inferiores a 750 g/mol. A ellos pertenecen dioles alifáticos saturados e insaturados como 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, éterdioles como dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, di-1,2-butilenglicol, tri-1,2-butilenglicol, tetra-1,2-butilenglicol, di-1,3-butilenglicol, tri-1,3-butilenglicol, tetra-1,3-butilenglicol y sus mezclas de oligómeros.

30 Además de los dioles también pueden usarse poli(óxido de propileno)-polioles iniciados sobre trioles o tetraoles, por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerina y pentaeritritol con pesos moleculares promedio inferiores a 750 g/mol.

Del grupo de los dioles puede usarse cualquiera por sí solo o en combinación con otros dioles y/o polioles de mayor valencia. Estos di- o polioles también pueden añadirse posteriormente a un polioléster, también reaccionan en equilibrio en la reacción de esterificación. La cantidad relativa de polioles se limita por la funcionalidad de hidroxilo numérica media prefijada del polioleteréster x2) y la densidad de nudos prefijada para el elastómero de poliuretano.

35 Los poliolésteres x1) se preparan mediante condensación de uno o varios ácidos dicarboxílicos a1) con al menos un poliol o varios polioles según a3), c) y/o y).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de los elastómeros de poliuretano según la invención que se caracteriza porque se hace reaccionar

40 a) al menos un polioleteréster con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, una funcionalidad numérica media de 1,9 a 2,5 y una relación de grupos éter con respecto a grupos éster del polioleteréster de 0,3 a 2,5,

que puede obtenerse mediante policondensación de

- 45 a1) al menos uno o varios ácidos dicarboxílicos con hasta 12 átomos de carbono y/o sus derivados,
- a2) al menos uno o varios polioléteres con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, una funcionalidad promedio de 1,7 a 2,5, así como una proporción del 70 % al 100 % de grupos OH primarios y
- a3) al menos uno o varios polioles con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol, una funcionalidad numérica media de 2 a 8 y con al menos 2 grupos OH terminales por molécula,
- b) dado el caso polioles de polímeros que presentan índices de OH de 10 a 149 y funcionalidades promedio de 1,7 a 4 y que contienen del 1 al 50 % en peso de cargas, referido al poliol de polímero,

c) extensores de cadena de bajo peso molecular con funcionalidades promedio de 1,8 a 2,1 y con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol y/o reticulantes con funcionalidades promedio de 2,2 a 8 y con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol,

en presencia de

- 5 d) dado el caso catalizadores,
 e) dado el caso agentes de expansión y
 f) dado el caso aditivos
- con
- g) al menos un poliisocianato seleccionado del grupo constituido por
- 10 g1) poliisocianatos orgánicos,
 g2) poliisocianatos modificados,
 g3) prepolímeros de NCO basados en g1) y/o g2) y un poliol x), seleccionándose el poliol x) del grupo constituido por x1)poliolésteres, x2)polioleterésteres y mezclas de x1 y x2),
 g4) y mezclas de g1), g2) y/o g3).

15 Para la preparación de los polioleterésteres a) o x2), los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo, aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o derivados y polioles se policondensan preferiblemente libres de catalizador o en presencia de catalizadores de transesterificación, de manera apropiada en una atmósfera de gases inertes como, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, en disolución y también en la masa fundida a temperaturas de 150 a 300 °C, preferiblemente de 180 a 230 °C, dado el caso a presión reducida hasta el índice de acidez deseado que de manera ventajosa es inferior a 10, preferiblemente inferior a 1.

20 Según un procedimiento de preparación preferido, la reacción de esterificación se realiza bajo presión normal hasta que ya no se forme más condensado. A continuación puede añadirse catalizador. La reacción se completa bajo una presión de menos de 500 mbar (50 kPa), preferiblemente de 2 a 150 mbar (0,2 a 15 kPa). Como catalizadores de esterificación se consideran, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio,
 25 titanio y estaño en forma de óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también puede realizarse en presencia de agentes de dilución y/o de arrastre como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la separación azeotrópica del agua de condensación. También son útiles mezclas de los agentes mencionados.

30 Para la preparación de los poliolésteres x1, los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados se usan preferiblemente con alcoholes polihidroxicos, de manera ventajosa en una relación cuantitativa tal que los grupos hidroxilo siempre estén presentes en exceso numérico en comparación con los grupos carboxilo o los grupos de derivados de carboxilo.

35 Los elastómeros de poliuretano según la invención se preparan preferiblemente según el procedimiento de prepolímero, obteniéndose de manera apropiada el prepolímero g3) mediante reacción de al menos un poliol o varios polioles x) con al menos uno o varios isocianatos g1) y dado el caso isocianatos modificados g2), así como dado el caso polioles de cadena corta a3) y/o y) y/o c).

40 Para la preparación de los elastómeros de poliuretano sólidos o microcelulares según la invención se hacen reaccionar preferiblemente isocianatos g), constituidos por el componente g1) con dado el caso el componente g2), o preferiblemente el prepolímero de NCO g3), con al menos un polioleteréster a) y extensores de cadena de bajo peso molecular y/o reticulantes c) dado el caso con adición de catalizadores d), agentes de expansión e) y aditivos f).

45 Para la preparación de los elastómeros de poliuretano según la invención, los componentes se hacen reaccionar en cantidades tales que la relación de equivalentes de grupos NCO de los isocianatos g) con respecto a la suma de los hidrógenos reactivos con grupos isocianato de los componentes a), b), c), d) y f), así como de agentes de expansión e) de acción química eventualmente usados, ascienda a 0,8:1 a 1,2:1, preferiblemente a 0,95:1 a 1,5:1 y especialmente a 1,00:1 a 1,05:1.

Además, todos los componentes, considerando sus funcionalidades isocianato e hidroxilo según la invención, se combinan de tal forma que el elastómero de poliuretano resultante presente una densidad de nudos entre 0,1 mol/kg y 0,0001 mol/kg, preferiblemente entre 0,001 y 0,08 mol/kg, con especial preferencia entre 0,01 y 0,04 mol/kg.

Los elastómeros de poliuretano según la invención se usan preferiblemente en la fabricación de componentes de zapatos, especialmente de suelas de zapato.

La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

5 El elastómero de poliuretano se obtuvo mediante reacción equivalente de una formulación de polioliol α y un prepolímero de NCO β (funcionalidad promedio 2,01). La composición de la formulación de polioliol α y del prepolímero de NCO β puede extraerse de la Tabla 2. Las propiedades físicas de los elastómeros de poliuretano según la invención se enumeran en la Tabla 3.

10 Las instrucciones generales de preparación para los polioleterésteres se describen a modo de ejemplo en el polioleteréster C:

15 En un matraz redondo de cuatro bocas de 10 l equipado con un agitador, columna empaquetada, condensador descendente, termómetro, así como una bomba de vacío y manta calefactora, 4662 g (53,7 moles) de un poliéter P funcionalizado con hidroxilo (índice de hidroxilo 28; funcionalidad de hidroxilo numérica media 1,81; grupos hidroxilo primarios 90 % en moles, (propilenglicol como iniciador; 68,7 % en peso de óxido de propileno; 29,4 % en peso de óxido de etileno)), 426 g (4 moles) de dietilenglicol, 417 g (4,8 moles) de etilenglicol, 767 g (8,8 moles) de 1,4-butanodiol, 15 g (0,1 moles) de trimetilolpropano y 2461 g (16,8 moles) de ácido adípico se calentaron hasta dar una masa fundida, conduciéndose el nitrógeno por el aparato. Se calentó a 180 °C hasta que ya no separó más agua. Después se añadieron 200 mg de cloruro de estaño (II), lentamente se aplicó vacío y la temperatura se elevó a 200 °C. Para completar la reacción se agitó a 200 °C y 5 mbar (0,5 kPa) durante 2 horas. Se obtuvo un polioleteréster con un índice de acidez de 0,3, un índice de hidroxilo de 34,6 y una viscosidad de 930 mPa·s a 75 °C. Los compuestos de partida, así como los datos físicos de los polioleterésteres y de los polioliésteres, se extraen de la Tabla 1.

20 La preparación de las probetas de ensayo de poliuretano se realizó mezclando la formulación de polioliol α a 55 °C con una mezcladora de pásas a 3000 rpm en una unidad de espumación a baja presión con el prepolímero de NCO β a 40 °C, vertiendo la mezcla en un molde basculante de aluminio acondicionado térmicamente a 50 °C (tamaño 200*140*10 mm), cerrando el molde basculante y desmoldeando el elastómero de poliuretano después de 3,5 minutos.

25 A partir de las planchas de elastómero de poliuretano así preparadas se determinó la dureza Shore A según DIN 53 505 después de 24 h de almacenamiento sobre gel azul. Además, el ensanchamiento por pinchazo según DIN 53 522 de un pinchazo de 2 mm de ancho se determinó en la línea de flexión de las probetas de ensayo (dimensiones 2 cm x 15 cm x 1 cm) pegadas por debajo con una tira de Texon después de 30.000 ciclos de flexión. Los resultados se recopilan en la Tabla 3. Los ensayos de flexión a largo plazo se realizaron a temperatura ambiente y a -15 °C. Además, se envejecieron probetas de ensayo durante 7 días al 95 % de humedad del aire y 70 °C, se secaron 24 horas a 70 °C, se volvieron a acondicionar térmicamente otras 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se sometieron a un ensayo de flexión a largo plazo a temperatura ambiente. La abrasión se determinó según DIN 53516 y la resistencia al combustible se determinó según EN 344.

ES 2 375 956 T3

Tabla 1: Polioleterésteres C, E a O, así como poliolésteres A, B y D

	Índice de hidroxilo [mg de KOH/g]	Índice de acidez [mg de KOH/g]	Viscosidad a 75 °C [mPa·s]	Peso molecular [g/mol]	Funcionalidad de hidroxilo numérica media	Componente a3)					
						Etilenglicol [% en peso]	1,4-Butanodiol [% en peso]	Dietilenglicol [% en peso]	Trimetilolpropano [% en peso]	Poliéter P [% en peso]	Ácido adipico [% en peso]
A	29,0	0,5	2800	3869	2,000	0,2076	0,1291	-	-	-	0,663
B	37,0	0,7	1900	3032	2,000	0,2085	0,1300	-	-	-	0,661
C	34,6	0,3	930	3303	2,037	0,0481	0,0883	0,0403	0,0017	0,5379	0,284
D	35,7	0,6	1900	3201	2,037	0,1006	0,1888	0,0861	0,0016	-	0,623
E	35,0	0,6	1350	3265	2,037	0,1082	0,0993	0,0453	0,0016	0,3024	0,443
F	38,3	0,4	830	2984	2,037	-	0,1524	0,0695	0,0017	0,4642	0,312
G	37,0	0,4	1330	3089	2,037	0,0503	0,1846	0,0421	0,0016	0,2813	0,440
H	37,50	0,3	960	3047	2,037	0,0939	-	0,0787	0,0017	0,5249	0,301
I	39,1	0,3	1070	2923	2,037	0,0583	0,1069	0,0976	0,0017	0,3254	0,410
J	34,7	0,4	1180	3293	2,037	0,0749	0,1374	-	0,0017	0,4185	0,368
K	37,2	0,4	1160	3131	2,076	0,0653	0,1198	0,0536	0,0033	0,3651	0,393
L	36,5	0,4	1160	3074	2,000	0,0667	0,1219	0,0544	-	0,3643	0,393
M	31,3	0,8	1430	3651	2,037	0,0670	0,1185	0,0538	0,0012	0,3623	0,397
N	40,4	0,3	920	2829	2,037	0,0659	0,1209	0,0549	0,0018	0,3675	0,389
O	38,90	0,8	1040	2942	2,040	0,0655	0,1231	0,0545	0,0016	0,3650	0,390

Tabla 2: Composición de las formulaciones de polioliol α y del prepolímero β

Formulación de polioliol α		Prepolímero de NCO β	
Componente	[% en peso]	Componente	[% en peso]
Butanodiol	13,01	Desmodur [®] 44M	46,32
Diazabicyclooctano	0,56	Desmodur [®] CD	4,96
Trietanolamina	0,19	Polioliol A	48,72
Agua	0,32		100,00
Estabilizador de espuma	0,09		
Polioliol B a O	85,83		
	100,00		

Desmodur[®]: isocianato que puede obtenerse comercialmente de Bayer AG

Tabla 3: Propiedades de las probetas de ensayo de elastómeros de poliuretano con una densidad de 600 kg/m³

Ensayo	Políol en la formulación de políol α	Funcionalidad promedio de la formulación de políol α	Dureza [Shore A]	Resistencia a la flexión a largo plazo a temperatura ambiente		Resistencia a la flexión a largo plazo a -15 °C		Resistencia a la flexión a largo plazo a temperatura ambiente después del envejecimiento por hidrólisis		Abrasión [ng]	Resistencia al combustible [Hinchamiento %]	Densidad de nudos mol/kg					
				Ensamblamiento del pinchazo después de 30.000 flexiones	Rotura a n flexiones	Ensamblamiento del pinchazo después de 30.000 flexiones	Rotura a n flexiones	Ensamblamiento del pinchazo después de 30.000 flexiones	Rotura a n flexiones								
				Número x	Número y	Número x	Número y	Número x	Número y								
*B	B	2,0085	64	0	4	22500		2	3	4,7	21667	0	4	4.185	78	1	0,0177
C	C	2,0142	63	4	0			3	1	4,4	30000	3	1	30.000	92	6	0,0229
*D	D	2,0143	62	0	4	11300		0	4		16300	4	0		42	1	0,0231
E	E	2,0142	61	0	4	20000		0	4		27500	4	0		68	1	0,0230
F	F	2,0145	62	3	1	30000		3	1	5,0	25000	4	0		70	7	0,0234
G	G	2,0144	61	0	4	22500		0	3		23300	4	0		62	3	0,0232
H	H	2,0149	61	4	0			4	0	2,2		3	1		94	6	0,0237
I	I	2,0148	60	4	0			4	0	4,0		4	0		86	4	0,0235
J	J	2,0142	62	4	0			4	0	1,2		4	0		68	5	0,0229
K	K	2,0203	61	0	4	30000		3	1	9,9	30000	4	0		62	4	0,0286
L	L	2,0085	60	4	0			4	0	0,6		0	4	13.800	66	5	0,0177
M	M	2,0138	60	4	0			4	0	1,1	5000	0	4		95	4	0,0224
N	N	2,0148	61	2	2	30000		3	1	6,1	30000	4	0		75	4	0,0237
O	O	2,0146	64	4	0			4	0	3,5		0	4	17.675	68	4	0,0235

* Comparación

Las letras "x" e "y" sumadas dan el número de tiras de ensayo que se han sometido a un ensayo de flexión a largo plazo. Con "x" se indica el número de tiras de ensayo con un ensanchamiento del pinchazo y con "y" el número de tiras de ensayo que se han roto.

REIVINDICACIONES

1.- Elastómeros de poliuretano que presentan una densidad de nudos de 0,1 mol/kg a 0,0001 mol/kg que pueden obtenerse mediante reacción de

5 a) al menos un polioleteréster con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, una funcionalidad numérica media de 1,9 a 2,5 y una relación de grupos éter con respecto a grupos éster del polioleteréster de 0,3 a 2,5,

que puede obtenerse mediante policondensación de

a1) al menos uno o varios ácidos dicarboxílicos con hasta 12 átomos de carbono y/o sus derivados,

10 a2) al menos uno o varios polioléteres con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, una funcionalidad promedio de 1,7 a 2,5, así como una proporción del 70 % al 100 % de grupos OH primarios y

a3) al menos uno o varios polioles con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol, una funcionalidad numérica media de 2 a 8 y con al menos 2 grupos OH terminales por molécula,

15 b) dado el caso polioles de polímeros que presentan un índice de OH de 10 a 149 y funcionalidades promedio de 1,7 a 4 y que contienen del 1 al 50 % en peso de cargas, referido al poliol de polímero,

c) extensores de cadena de bajo peso molecular con funcionalidades promedio de 1,8 a 2,1 y con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol y/o reticulantes con funcionalidades promedio de 2,2 a 8 y con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol

en presencia de

20 d) dado el caso catalizadores,

e) dado el caso agentes de expansión y

f) dado el caso aditivos

con

g) al menos un poliisocianato seleccionado del grupo constituido por

25 g1) poliisocianatos orgánicos,

g2) poliisocianatos modificados,

g3) prepolímeros de NCO basados en g1) y/o g2) y un poliol x), seleccionándose el poliol x) del grupo constituido por

x1) poliolésteres,

30 x2) polioleterésteres y

x3) mezclas de x1 y x2),

g4) y mezclas de g1), g2) y/o g3).

2.- Elastómeros de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el poliisocianato g1) es 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato o una mezcla de los mismos.

35 3.- Elastómeros de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizados porque el poliol a3) se selecciona del grupo constituido por 1,4-butanodiol, 1,2-etanodiol, dietilenglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, sorbitano, pentaeritritol, trietanolamina y glicerina.

4.- Procedimiento para la preparación de elastómeros de poliuretano según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar

40 a) al menos un polioleteréster con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, una funcionalidad numérica media de 1,9 a 2,5 y una relación de grupos éter con respecto a grupos éster del polioleteréster de 0,3 a 2,5,

que puede obtenerse mediante policondensación de

a1) al menos uno o varios ácidos dicarboxílicos con hasta 12 átomos de carbono y/o sus derivados,

5 a2) al menos uno o varios polioléteres con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol a 6000 g/mol, una funcionalidad promedio de 1,7 a 2,5, así como una proporción del 70 % al 100 % de grupos OH primarios y

a3) al menos uno o varios polioles con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol, una funcionalidad numérica media de 2 a 8 y con al menos 2 grupos OH terminales por molécula,

10 b) dado el caso polioles de polímeros que presentan un índice de OH de 10 a 149 y funcionalidades promedio de 1,7 a 4 y que contienen del 1 al 50 % en peso de cargas, referido al poliol de polímero

10 c) extensores de cadena de bajo peso molecular con funcionalidades promedio de 1,8 a 2,1 y con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol y/o reticulantes con funcionalidades promedio de 2,2 a 8 y con un peso molecular numérico medio de 18 a 750 g/mol,

en presencia de

d) dado el caso catalizadores,

15 e) dado el caso agentes de expansión y

f) dado el caso aditivos

con

g) al menos un poliisocianato seleccionado del grupo constituido por

20 g1) poliisocianatos orgánicos,

g2) poliisocianatos modificados,

g3) prepolímeros de NCO basados en g1) y/o g2) y un poliol x),

seleccionándose el poliol x) del grupo constituido por

x1) poliolésteres,

x2) polioleterésteres y

25 x3) mezclas de x1 y x2),

g4) y mezclas de g1), g2) y/o g3).

5.- Uso de elastómeros de poliuretano según la reivindicación 1 a 3 para la fabricación de piezas moldeadas elastoméricas, especialmente suelas de zapato con densidades en el intervalo de 180 a 1200 kg/m³.

30 6.- Piezas moldeadas elastoméricas para artículos técnicos y artículos de consumo, especialmente suelas de zapato de elastómeros de poliuretano según la reivindicación 1 a 3.