

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 428**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10	(2006.01)	B60G 11/22	(2006.01)
C08G 18/80	(2006.01)		
C08J 9/00	(2006.01)		
C08G 101/00	(2006.01)		
F16F 1/36	(2006.01)		
C08G 18/78	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/18	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2012 PCT/KR2012/011573**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13100633**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2012 E 12863275 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2797975**

54 Título: **Método para la preparación de elastómeros de poliuretano microcelulares**

30 Prioridad:

27.12.2011 KR 20110143772

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

03.10.2017

73 Titular/es:

**SKC CO., LTD. (100.0%)
84, Jangan-ro 309 beon-gil,
Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-840, KR**

72 Inventor/es:

**YANG, JAE SOO;
CHOI, HEE YOUNG;
KIM, JEONGMOO y
LEE, JOON MO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 635 428 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

Método para la preparación de elastómeros de poliuretano microcelulares

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de preparación de elastómeros de poliuretano microcelulares y, más particularmente, a un método de preparación de un elastómero de poliuretano adecuado para su uso en muelles auxiliares para bicicletas, motocicletas, dispositivos de suspensión de automóviles, mobiliario o matrices de alta vibración.

Antecedentes de la invención

Debido a las propiedades superiores de amortiguación de vibraciones y absorción de impactos, además de las excelentes características dinámicas bajo altas cargas, durabilidad y resistencia a la deformación permanente, los elastómeros de poliuretano que tienen una estructura microcelular han sido usados ampliamente en muelles auxiliares para bicicletas, motocicletas, dispositivos de suspensión de automóviles, mobiliario o matrices de alta vibración. En particular, como los elastómeros de poliuretano preparados usando naftalendiisocianato (NDI) tienen resistencia a la fatiga por flexión superior, se aplican ampliamente en casos en los que se requiere alta durabilidad, tales como en muelles auxiliares para bicicletas, motocicletas, dispositivos de suspensión de automóviles, mobiliario o matrices de alta vibración.

Elastómeros de poliuretano típicos se preparan haciendo reaccionar un polioliol con un material basado en diisocianato. Métodos convencionales de preparación de elastómeros de poliuretano usando NDI se realizan, por ejemplo, haciendo reaccionar NDI solo, o en combinación con 4,4-difenilmetanodiisocianato (p-MDI), con un polioliol para preparar un prepolímero de poliuretano que contiene un grupo isocianato terminal (NCO), seguido de mezclando el prepolímero de poliuretano preparado que contiene un grupo NCO terminal con agua, un catalizador, un tensioactivo, un antioxidante, un extensor de cadena, etc., para obtener una mezcla de prepolímero, y entonces espumando la mezcla de prepolímero con una máquina de espumado para preparar un elastómero de poliuretano.

El documento US 2011/0118373 desvela un producto de poliadición de poliisocianato celular que tiene una densidad según DIN EN ISO 845 de 200 a 800 kg/m³, que comprende el producto de reacción de (a) isocianato con (b1) un poliéter alcohol alifático que tiene una masa molar promedio en número de 300 a 1000 g/mol, (b2) un poliéter alcohol alifático que tiene una masa molar promedio en número de 2000 a 10.000 g/mol, y (b3) un poliéter alcohol alifático que tiene una masa molar promedio en número de 10.000 a 100.000 g/mol, donde el poliéter alcohol alifático (b1), (b2), y/o (b3) es politetrahidrofurano.

Además, como se desveló en la patente de EE.UU. N.º 4.334.033, un método de preparación de un elastómero de poliuretano incluye 1) hacer reaccionar toluenodiisocianato (TDI) con polietilenglicol para formar un prepolímero terminal con hidroxilo, seguido de hacer reaccionar el prepolímero con NDI para preparar un prepolímero de poliuretano que tiene un grupo NCO terminal; y 2) entonces hacer reaccionar el prepolímero terminal con hidroxilo y el prepolímero de poliuretano que tiene un grupo NCO terminal con butanodiol para obtener un elastómero de poliuretano.

Sin embargo, en el caso en el que el NDI solo se haga reaccionar con un polioliol, como el prepolímero así preparado tiene una corta estabilidad en almacén y alta viscosidad, requiere operación a una temperatura de al menos 100 °C, dificultando así de forma no deseable manipular las alimentaciones. Por tanto, cuando p-MDI o TDI se usan adicionalmente para resolver este problema, las propiedades de un elastómero de poliuretano se deterioran debido a la característica estructural de p-MDI o TDI. Por tanto, existe la necesidad de desarrollar elastómeros de poliuretano que tengan viscosidad mejorada y propiedades superiores.

Sumario de la invención

Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de preparación de un elastómero de poliuretano microcelular, que comprende introducir un emulsionante que es una mezcla de (a) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, 2,4-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, hexametildiisocianato, 1,4'-ciclohexanodiisocianato y mezclas de los mismos, y (b) un hidrocarburo C₂₋₁₀ que tiene un peso molecular de 500 o menos con dos a cuatro grupos hidroxilo, o mezclas de los mismos, con el fin de optimizar la viscosidad y propiedades de un prepolímero resultante de la reacción de naftalendiisocianato con un polioliol y aumentar la estabilidad durante el almacenamiento suprimiendo la separación de fases de una composición que contiene hidrógeno que contiene un exceso de agua, aumentando así la procesabilidad del método.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un muelle auxiliar para bicicletas, motocicletas, dispositivos de suspensión de automóviles, mobiliario o matrices de alta vibración preparado usando el elastómero de poliuretano.

Con el fin de lograr los objetivos anteriores, la presente invención proporciona un método de preparación de un elastómero de poliuretano microcelular, que comprende (i) hacer reaccionar naftalendiisocianato (NDI) con un poliol para obtener un prepolímero que contiene un grupo isocianato (NCO); (ii) añadir un plastificante y una cantidad adicional de naftalendiisocianato al prepolímero preparado en la etapa (i) para introducir en el prepolímero un grupo isocianato (NCO) libre terminal que tiene 5 al 30 % en peso de una estructura de alofanato, basado en el peso del prepolímero; y (iii) mezclar el prepolímero que tiene un grupo isocianato (NCO) libre terminal obtenido en la etapa (ii) con agua y un emulsionante y entonces espumar la mezcla de prepolímero para preparar un elastómero de poliuretano; en el que el emulsionante es una mezcla de (a) y (b) como se trata anteriormente.

El método de preparación de un elastómero de poliuretano microcelular según la presente invención puede optimizar la viscosidad y estabilidad en almacén de un prepolímero resultante de la reacción de NDI y un poliol mediante una composición y reacción específica. Además, debido al uso de un emulsionante que es una mezcla de (a) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, 2,4-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, hexametildiisocianato, 1,4'-ciclohexanodiisocianato y mezclas de los mismos, y (b) un hidrocarburo C_{2-10} que tiene un peso molecular de 500 o menos con dos a cuatro grupos hidroxilo, o mezclas de los mismos, puede suprimirse la separación de fases de una composición que contiene hidrógeno que contiene un exceso de agua como extendedor de cadena, que aumenta la procesabilidad del método.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle.

Según la presente invención, un método de preparación de un elastómero de poliuretano microcelular incluye (i) hacer reaccionar naftalendiisocianato (NDI) con un poliol para preparar un prepolímero que contiene un grupo isocianato (NCO).

En la etapa (i), el poliol influye en las propiedades de un elastómero de poliuretano microcelular final, y puede seleccionarse del grupo que consiste en glicol de poliéster, glicol de poliéter, glicol de policarbonato y glicol de policaprolactona. En particular, es preferible usar glicol de policaprolactona que tiene excelente resistencia al agua, aceite, disolvente, cloro y similares, y es biodegradable para garantizar propiedades respetuosas con el medioambiente.

El peso molecular promedio en número (Mn) del poliol es preferentemente 500 a 5.000, y más preferentemente 1.000 a 5.000. Si el Mn es inferior a 500, el elastómero de poliuretano microcelular resultante puede mostrar flexibilidad reducida y así es fácil de romperse. A diferencia, si el Mn supera 5.000, el elastómero de poliuretano microcelular resultante no tiene dureza suficiente, y tiene alta viscosidad, y así es difícil de ser manipulado. Particularmente, en el caso en el que este elastómero se aplique a un muelle auxiliar para dispositivos de suspensión de automóviles, no puede garantizarse resistencia suficiente.

La relación molar de NDI con respecto al poliol en la etapa (i) puede ser 0,2 a 0,6:1, y preferentemente 0,3 a 0,5:1.

La cantidad de NCO contenida en el prepolímero puede ser 2 al 15 % en peso, y preferentemente 5 al 10 % en peso.

Después de la preparación del prepolímero mediante la etapa (i), el prepolímero se somete a la etapa (ii), que incluye añadir un plastificante y una cantidad adicional de naftalendiisocianato al prepolímero preparado en la etapa (i) para introducir en el prepolímero un grupo isocianato (NCO) libre terminal que tiene 5 al 30 % en peso de una estructura de alofanato, basado en el peso del prepolímero.

El prepolímero formado en la etapa (ii) contiene un grupo isocianato (NCO) libre terminal que tiene una estructura de alofanato, y la cantidad de la estructura de alofanato es 5 al 30 % basado en la cantidad del prepolímero.

La estructura de alofanato se introduce en la etapa (ii) añadiendo un plastificante y una cantidad adicional de NDI al prepolímero preparado que contiene un grupo NCO.

En la etapa (ii), el plastificante no está particularmente limitado, aunque normalmente es útil en la preparación de poliuretano, y ejemplos del mismo pueden incluir ftalato de diisobutilo, ftalato de dioctilo y ftalato de diisonilo. El plastificante puede añadirse en una cantidad de 0,1 a 30 partes en peso, preferentemente 1 a 20 partes en peso, y más preferentemente 2 a 10 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del prepolímero.

La cantidad adicional de NDI puede usarse en una cantidad de 1 a 40 partes en peso, preferentemente 2 a 35 partes en peso, y más preferentemente 5 a 25 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del prepolímero preparado en la etapa (i).

Después de la preparación del prepolímero que tiene un grupo isocianato libre terminal mediante las etapas (i) y (ii), el prepolímero se somete a la etapa (iii), que incluye mezclar el prepolímero que tiene un grupo isocianato (NCO) libre terminal obtenido en la etapa (ii) con agua y un emulsionante y entonces espumar la mezcla de prepolímero para preparar un elastómero de poliuretano.

En la etapa anterior, el agua puede producir dióxido de carbono (CO₂) mediante la reacción con NDI y así sirve de agente de espumación. Además, el agua puede formar un cuerpo reticulado que tiene un enlace de urea debido a la estructura de alofanato del prepolímero, que puede formar un gran área de cristalización, mejorando así eficazmente la resistencia al calor y las propiedades mecánicas, en particular, la durabilidad.

La cantidad de agua que va a mezclarse es preferentemente 20 a 95 partes en peso, más preferentemente 30 a 85 partes en peso, y lo más preferentemente 50 a 80 partes en peso, basadas en 100 partes en peso del prepolímero.

Sin embargo, si se usa agua en una cantidad excesivamente grande, puede producirse no deseablemente la separación de fases debido al uso de un tensioactivo.

Así, con el fin de prevenir tal separación de fases, el método de la presente invención usa un emulsionante, que es una mezcla de (a) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,4-toluenodisocianato, 2,6-toluenodisocianato, 2,4-difenilmetanodisocianato, 4,4'-difenilmetanodisocianato, hexametilendiisocianato, 1,4'-ciclohexanodisocianato y mezclas de los mismos, y (b) un hidrocarburo C₂₋₁₀ que tiene un peso molecular de 500 o menos con dos a cuatro grupos hidroxilo, o mezclas de los mismos.

El emulsionante sirve para prevenir la separación de fases cuando se usa una gran cantidad de agua, además de proporcionar una función de emulsión. Particularmente en el proceso de preparación de un elastómero de poliuretano microcelular, cuando una mezcla de prepolímero obtenida mezclando el prepolímero, agua, el emulsionante, etc., contiene un exceso de agua, el emulsionante previene que se produzca la separación de fases de la composición que contiene hidrógeno. El emulsionante puede tener una relación de peso de componente (a) con respecto a componente (b) de 1:20 a 1:5, y preferentemente 1:13 a 1:7.

En el emulsionante, si la relación de peso de componente (b) con respecto a componente (a) es inferior a 5, pueden tener lugar no deseablemente reacciones secundarias debido a un exceso de grupo NCO residual. A diferencia, si la relación de peso del mismo supera 20, pueden producirse reacciones secundarias debido a un exceso de grupo OH residual, que deteriora no deseablemente las propiedades.

El uso del emulsionante puede prevenir la separación de fases cuando se usa una gran cantidad de agua, además de la función de emulsión.

El emulsionante se añade preferentemente en una cantidad de 5 a 15 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero. Si la cantidad de emulsionante es inferior a 5 partes en peso, puede no ocurrir un efecto de separación de fases. A diferencia, si la cantidad del mismo supera 15 partes en peso, puede formarse un exceso de grupo uretano, deteriorando así no deseablemente la resistencia al calor y la durabilidad.

En la etapa (iii) para preparar el elastómero de poliuretano, el prepolímero preparado puede mezclarse adicionalmente con un poliol, un extendedor de cadena, un agente de reticulación, un catalizador, un tensioactivo, o un antioxidante.

El poliol puede añadirse según sea necesario, y ejemplos preferidos del mismo pueden incluir el mismo tipo del poliol usado en la etapa (i). El poliol anterior puede incluir un poliol que es el mismo que o diferente del poliol usado en la etapa (i). El poliol anterior se usa preferentemente en una cantidad de 0 a 90 partes en peso, y más preferentemente 0 a 30 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero.

En el caso en el que el poliol se use adicionalmente en la etapa (iii), puede aumentar el grado de cristalización de un segmento blando debido a interacciones entre el poliol incluido en el prepolímero preparado en la etapa (i) y el poliol adicionalmente usado en la etapa (iii), mejorando así el comportamiento elástico dinámico. Sin embargo, si la cantidad del poliol adicionalmente usado en la etapa (iii) supera 90 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero, el grado de cristalización de un segmento duro puede disminuir bastante, deteriorando no deseablemente la durabilidad.

El extendedor de cadena puede añadirse según sea necesario, y puede ser un hidrocarburo C₂₋₁₀ que tiene un peso molecular de 500 o menos con dos a cuatro grupos hidroxilo, y se usa preferentemente en una cantidad de 0 a 20 partes en peso, y más preferentemente 0 a 10 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero.

El catalizador puede incluir un compuesto organometálico, por ejemplo, una sal de estaño (II) de ácido carboxílico orgánico, tal como dioctoato de estaño (II), dilaurato de estaño (II), diacetato de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño, una amina terciaria, tal como tetrametiletilendiamina, N-metilmorfolina, dietilbencilamina, trietilamina, dimetilciclohexilamina, diazabicyclooctano, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-(4-N-dimetilamino)butilpiperazina,

N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina, etc., una amidina, tal como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazina, en particular, tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, un hidróxido de tetraalquilamonio, tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido sódico, y un alcoholato de metal alcalino, tal como metilato de sodio e isopropilato de potasio, y una sal de metal alcalino de un ácido graso de cadena larga que tiene 10 a 20 carbonos y cualquier grupo OH lateral, y preferentemente 2,6-dimetilmorfolinetil éter y tetrametiletildiamina.

El catalizador puede usarse en una cantidad de 0,5 a 3 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero, dependiendo de la reactividad.

El tensioactivo disminuye la tensión superficial del cuerpo espumado de poliuretano preparado para hacer crecer la espuma, y puede prevenir la rotura de las células debido a la inestabilidad de la espuma tras el aumento de la viscosidad. Por tanto, el tensioactivo puede aumentar la fluidez de la espuma y la capacidad de carga en el molde de espumado y así hacer uniforme la densidad de un producto. Preferentemente, puede usarse un tensioactivo de silicona.

El tensioactivo puede usarse en una cantidad de 0,3 a 3 partes en peso, preferentemente 0,5 a 2,5 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero. Si la cantidad de tensioactivo es inferior a 0,3 partes en peso, puede resultar un cuerpo espumado no uniforme. A diferencia, si la cantidad del mismo supera 3 partes en peso, un cuerpo espumado puede tener dureza reducida o puede encogerse.

El antioxidante no está particularmente limitado, siempre y cuando se use normalmente en la técnica, y puede incluir antioxidantes basados en fenol impedido o arilamina impedida. La cantidad de antioxidante puede ser 0,01 a 1,0 partes en peso basadas en 100 partes en peso del prepolímero.

La espumación puede realizarse espumando la mezcla de prepolímero que comprende el prepolímero, agua, un emulsionante y similares con una máquina de espumado.

Este proceso de espumación puede llevarse a cabo a 70 a 99 °C, y preferentemente a 80 a 85 °C.

Si la temperatura de espumación es inferior a 70 °C, la viscosidad puede aumentar, deteriorando no deseablemente la manipulabilidad. A diferencia, si la temperatura de espumación es superior a 99 °C, no es fácil de manipular la mezcla de prepolímero debido a la alta temperatura.

El elastómero de poliuretano así preparado puede tener una superestructura cristalina. Una superestructura cristalina tal permite la formación de cristales de segmento duro gigantes y así desempeña una función importante en soportar una carga externa.

Puede fabricarse un muelle auxiliar para bicicletas, motocicletas, dispositivos de suspensión de automóviles, mobiliario o matrices de alta vibración usando el elastómero de poliuretano.

Puede obtenerse un mejor entendimiento de la presente invención mediante los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar, pero no deben interpretarse como limitantes de la presente invención.

Ejemplo 1

Se usaron naftalenodiisocianato (NDI) y glicol de policaprolactona (PCL2000) que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 2.000 como polioliol a una relación molar de 0,3:1 para obtener un prepolímero que tiene un 5 % en peso de NCO. Se añadieron 5 partes en peso de ftalato de diisobutilo como plastificante y 20 partes en peso de NDI a 100 partes en peso del prepolímero que tiene 5 % en peso de NCO para preparar un prepolímero que contiene un grupo NCO terminal que tiene 20 % de una estructura de alofanato con respecto al prepolímero, que entonces se mezcló con 85 partes en peso de agua, 2 partes en peso de 2,6-dimetilmorfolinetil éter como catalizador, 1,0 parte en peso de un tensioactivo de silicona como tensioactivo, 0,2 partes en peso de hidroxitolueno butilado como antioxidante y 15 partes en peso de una mezcla que comprende toluenodiisocianato y 1,4-butanodiol a una relación de peso de 1:13 como emulsionante para obtener una mezcla de prepolímero.

Puede usarse una cantidad adicional de naftalenodiisocianato en una cantidad de 1 a 40 partes en peso, preferentemente 2 a 35 partes en peso, y más preferentemente 5 a 25 partes en peso basadas en 100 partes en peso del naftalenodiisocianato usado en la etapa (i).

La presencia del pico de alofanato en el prepolímero preparado se observó usando FT-IR (NICOLET 380, disponible de Thermo Electron Corporation (EE.UU.)), y la cantidad de alofanato se determinó mediante segmentación de picos.

La mezcla de prepolímero se espumó a 80 °C usando una máquina de espumado de baja presión para preparar un elastómero de poliuretano microcelular.

Ejemplo 2

5 Se preparó un elastómero de poliuretano microcelular del mismo modo que en el Ejemplo 1, con la excepción que se usaron 15 partes en peso de una mezcla que comprende toluenodiisocianato y 1,3-propanodiol a una relación de peso de 1:13 como emulsionante.

Ejemplo 3

10 Se preparó un elastómero de poliuretano microcelular del mismo modo que en el Ejemplo 1, con la excepción que la cantidad del emulsionante se cambió a 10 partes en peso.

Ejemplo 4

15 Se preparó un elastómero de poliuretano microcelular del mismo modo que en el Ejemplo 1, con la excepción que se usaron 15 partes en peso de una mezcla que comprende toluenodiisocianato y 1,4-butanodiol a una relación de peso de 1:7 como emulsionante.

Ejemplo comparativo 1

20 Se preparó un elastómero de poliuretano del mismo modo que en el Ejemplo 1, con la excepción que no se añadieron un plastificante y una cantidad adicional de NDI para preparar un prepolímero que no tiene estructura de alofanato.

25 Ejemplo comparativo 2

Se preparó un elastómero de poliuretano del mismo modo que en el Ejemplo 1, con la excepción que se añadieron 5 partes en peso de un plastificante y 40 partes en peso de NDI para preparar un prepolímero que tiene 40 % de una estructura de alofanato con respecto al prepolímero.

30

Ejemplo comparativo 3

35 Se usaron naftalenodiisocianato (NDI) y glicol de policaprolactona (PCL2000) que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 2.000 como polioliol a una relación molar de 0,3:1 para preparar un prepolímero que tiene 5 % en peso de NCO. Se añadieron 0,5 partes en peso de agua, 10 partes en peso de 1,4-butanodiol como extendedor de cadena, 2 partes en peso de tetrametilendiamina como catalizador, 1,0 parte en peso de un tensioactivo de silicona como tensioactivo y 0,2 partes en peso de hidroxitolueno butilado como antioxidante a 100 partes en peso del prepolímero que tiene 5 % en peso de NCO para obtener una mezcla de prepolímero.

40 La mezcla de prepolímero así obtenida se espumó a 100 °C usando una máquina de espumado de baja presión para preparar un elastómero de poliuretano.

Ejemplo comparativo 4

45 Se preparó un elastómero de poliuretano del mismo modo que en Ejemplo comparativo 3, con la excepción que se usaron 10 partes en peso de agua para obtener la mezcla de prepolímero.

Ejemplo comparativo 5

50 Se preparó un elastómero de poliuretano del mismo modo que en el Ejemplo 1, con la excepción que se usaron 100 partes en peso de 1,4-butanodiol como extendedor de cadena y no se añadió agua para obtener la mezcla de prepolímero.

Ejemplo de prueba

55 Se evaluaron la estabilidad en almacén de los prepolímeros de los ejemplos preparados según la presente invención, la dureza, resistencia a la tracción de la fractura, alargamiento de la fractura y tasa de cambio en el espesor de los elastómeros de poliuretano obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos, y la durabilidad de muestras de muelle auxiliar para dispositivos de suspensión de automóviles fabricados usando los elastómeros de poliuretano anteriores del siguiente modo.

60

(1) Estabilidad en almacén del prepolímero

65 Aunque el prepolímero del Ejemplo 1 se subdividió en cantidades predeterminadas y se almacenó en un horno a 85 °C, se determinaron la estabilidad en almacén y la viscosidad del prepolímero según métodos de medición de %

ES 2 635 428 T3

de NCO y la viscosidad a intervalos de 24 h. La viscosidad se midió usando ASTM D445-83 y ASTM D792-91. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

Tiempo (h)	Viscosidad (cps)	% de NCO
24	1040	5,0
48	1024	5,0
72	1194	5,0
96	1256	5,0
120	1324	4,9
144	1382	4,9
168	1893	4,6

5 Como es evidente de la Tabla 1, según el método de la invención, el aumento de viscosidad se suprimió hasta 144 h en los prepolímeros que contenían un grupo isocianato (NCO) obtenidos haciendo reaccionar naftalenodiisocianato con un polioli. Por tanto, tras la preparación de los elastómeros de poliuretano, no hay necesidad de realizar operación a alta temperatura causada por un aumento en viscosidad, facilitando así el manipular los prepolímeros.

10 (2) Dureza

Se endureció suficientemente un elastómero de poliuretano a 80 a 99 °C durante 48 h y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. A partir de aquí, se midió la dureza del mismo con Shore C.

15 (3) Resistencia a la tracción de la fractura

Esta resistencia se midió según ASTM D 3574 y se determinó como un promedio de tres mediciones en la misma muestra.

20 (4) Alargamiento de la fractura

Este alargamiento se midió según ASTM D 3574 y se determinó como un promedio de tres mediciones en la misma muestra.

25 (5) Tasa de cambio en el espesor (ΔH , %)

Según la siguiente Ecuación 1, se midió la altura (H_t) de una muestra después de la prueba de durabilidad con respecto a la altura (H_0) de una muestra antes de la durabilidad y se expresó en porcentaje.

30 [Ecuación 1]

$$\Delta H = ((\Delta H_0 - \Delta H_t) / \Delta H_0) \times 100$$

35 (6) Durabilidad de la muestra de muelle auxiliar para dispositivo de suspensión de automóviles

Se comprimieron muestras de muelle auxiliar para dispositivos de suspensión de automóviles fabricados usando los elastómeros de poliuretano obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos en condiciones de 5kN×2Hz×500.000 veces, después de que se evaluara si estaba presente o no fracturación externa. El caso donde no se produjo fracturación externa se indicó como ⊙, el caso donde la fracturación se produjo se indicó como ×, y el caso donde la fracturación no se produjo, pero la tasa de cambio en el espesor superó el 30 %, se indicó como Δ.

45 La Tabla 2 a continuación muestra los resultados de dureza, resistencia a la tracción de la fractura, alargamiento de la fractura y tasa de cambio en el espesor de los elastómeros de poliuretano obtenidos en los ejemplos y ejemplos comparativos, y durabilidad de las muestras de muelle auxiliar para dispositivos de suspensión de automóviles fabricados usando los elastómeros de poliuretano.

[Tabla 2]

	Dureza (tipo Shore C)	Resistencia a la tracción de la fractura (kg/cm ²)	Alargamiento de la fractura (%)	Tasa de cambio en el espesor (ΔH , %)	Durabilidad
Ejemplo 1	75	55	420	21	⊙
Ejemplo 2	73	53	435	25	⊙
Ejemplo 3	75	51	428	23	⊙
Ejemplo 4	76	56	415	20	⊙
Ejemplo comparativo 1	74	48	400	32	Δ

	Dureza (tipo Shore C)	Resistencia a la tracción de la fractura (kg/cm ²)	Alargamiento de la fractura (%)	Tasa de cambio en el espesor (ΔH , %)	Durabilidad
Ejemplo comparativo 2	76	50	320	30	Δ
Ejemplo comparativo 3	60	38	310	-	×
Ejemplo comparativo 4	69	41	276	-	×
Ejemplo comparativo 5	72	49	254	-	×

Como es evidente de la Tabla 2, los elastómeros de poliuretano microcelulares preparados por el método de la invención fueron superiores en dureza, resistencia a la tracción de la fractura, alargamiento de la fractura y tasa de cambio en el espesor, en comparación con los elastómeros de poliuretano de los Ejemplos comparativos 1 a 5.

- 5 En los Ejemplos comparativos 1 y 2, la estructura de alofanato no se formó, o su cantidad se encontró fuera del intervalo preferido, y así aumentó la tasa de cambio en el espesor antes y después de la prueba de durabilidad, deteriorando no deseablemente la durabilidad.
- 10 En el Ejemplo comparativo 3, como se usó una cantidad más pequeña de agua para obtener la mezcla de prepolímero, en comparación con el Ejemplo 1, la resistencia a la fractura y el alargamiento de la fractura fueron inferiores a aquellos del Ejemplo 1.
- 15 En el Ejemplo comparativo 4, como se usó una cantidad de agua más grande, en comparación con el Ejemplo comparativo 1, y se usó el tensioactivo pero no se usó el emulsionante, se produjo la separación de fases de la composición que contenía hidrógeno, produciendo así mala dureza, resistencia a la tracción de la fractura, alargamiento de la fractura y durabilidad del elastómero de poliuretano.
- 20 En el Ejemplo comparativo 5, el uso de 100 partes en peso de 1,4-butanodiol como extendedor de cadena produjo fractura, deteriorando así no deseablemente la durabilidad. Se considera que esto es debido a que se forman enlaces de uretano y entonces se rompieron a aproximadamente 100 a 120 °C, cuando se usa 1,4-butanodiol como extendedor de cadena durante la preparación del elastómero de poliuretano.
- 25 Por tanto, puede observarse que las muestras de muelle auxiliar para dispositivos de suspensión de automóviles fabricados usando los elastómeros de poliuretano microcelulares obtenidos según el método de la invención presentan durabilidad superior, en comparación con las muestras de muelle auxiliar para dispositivos de suspensión de automóviles fabricados usando los elastómeros de poliuretano de los Ejemplos comparativos 1 a 5.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un elastómero de poliuretano microcelular, que comprende:

- 5 (i) hacer reaccionar naftalendiisocianato (NDI) con un polioliol para obtener un prepolímero que contiene un grupo isocianato (NCO);
 (ii) añadir un plastificante y una cantidad adicional de naftalendiisocianato al prepolímero preparado en la etapa (i) para introducir en el prepolímero un grupo isocianato (NCO) libre terminal que tiene 5 al 30 % en peso de una estructura de alofanato, basado en el peso del prepolímero; y
 10 (iii) mezclar el prepolímero que tiene un grupo isocianato (NCO) libre terminal obtenido en la etapa (ii) con agua y un emulsionante y entonces espumar la mezcla de prepolímero para preparar un elastómero de poliuretano;

15 en el que el emulsionante es una mezcla de (a) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, 2,4-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, hexametildiisocianato, 1,4'-ciclohexanodiisocianato y mezclas de los mismos, y (b) un hidrocarburo C₂₋₁₀ que tiene un peso molecular de 500 o menos con dos a cuatro grupos hidroxilo, o mezclas de los mismos.

20 2. El método de la reivindicación 1, en el que una relación molar del naftalendiisocianato con respecto al polioliol en la etapa (i) es 0,2 a 0,6:1.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el polioliol tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 5.000.

25 4. El método de la reivindicación 1, en el que el polioliol está seleccionado del grupo que consiste en glicol de poliéster, glicol de poliéter, glicol de policarbonato y glicol de policaprolactona.

5. El método de la reivindicación 1, en el que en la etapa (iii) se añaden agua y el emulsionante en cantidades de 20 a 95 partes en peso y 5 a 15 partes en peso, respectivamente, basadas en 100 partes en peso del prepolímero.

30 6. El método de la reivindicación 1, en el que una relación de peso de componente (a) con respecto a componente (b) es 1:20 a 1:5.

7. El método de la reivindicación 1, en el que la cantidad de NCO del prepolímero es 2 al 15 % en peso.

35 8. El método de la reivindicación 1, en el que en la etapa (iii), el prepolímero se mezcla adicionalmente con un polioliol, un extendedor de cadena, un agente de reticulación, un catalizador, un tensioactivo o un antioxidante.

40 9. El método de la reivindicación 8, en el que el polioliol es glicol de poliéster, glicol de poliéter, glicol de policarbonato o glicol de policaprolactona, y el extendedor de cadena es un hidrocarburo C₂₋₁₀ que tiene un peso molecular de 500 o menos con dos a cuatro grupos hidroxilo.

10. Un elastómero de poliuretano microcelular que tiene una superestructura cristalina, preparado por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

45 11. Un muelle auxiliar para una bicicleta, una motocicleta, un dispositivo de suspensión de automóvil, mobiliario o una matriz de alta vibración, fabricado usando el elastómero de poliuretano microcelular de la reivindicación 10.