

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901974694A1

Publication Date

20130302

Applicant

TECNOELASTOMERI S.R.L.

Title

POLIURETANI E POLIURETANI-UREE AVENTI MIGLIORATE PROPRIETA'

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

“POLIURETANI E POLIURETANI-UREE AVENTI MIGLIORATE PROPRIETA' ”

Della Ditta: TECNOELASTOMERI S.R.L.

di nazionalità italiana, con sede a Castelfranco Emilia (MO) - che nomina quali mandatarî e domiciliatari, anche in via disgiunta fra loro, Dr. Ing. Aldo Petruzzello ed altri dello Studio RACHELI S.r.l. - Milano - Viale San Michele del Carso, 4.

Inventori: Gramellini Alessandro, Gramellini Ermes

Depositata il: N.:

**** * * * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce poliuretani e poliuretani-uree microespansi aventi una migliorata combinazione di proprietà quali, ad esempio, un elevato recupero elastico della deformazione (basso compression set), resistenza all'abrasione, resistenza ai chemicals (ad esempio oli) e acqua, e al loro uso nella produzione di manufatti adatti ad essere sottoposti a carichi elevati e variabili e a vibrazioni, quali ad esempio ammortizzatori per linee ferroviarie, rulli per la preparazione della carta, smorzatori, ammortizzatori, bumpers per automobili e simili.

In particolare la presente invenzione si riferisce a manufatti ottenuti da detti poliuretani e poliuretani-uree che mostrano un basso compression set, bassa espandibilità volumetrica in olio, in combinazione con buona resistenza ai carichi, resistenza all'abrasione, resistenza all'impatto a basse temperature (-70°C) ed elevate proprietà meccaniche in genere.

I poliuretani e poliuretani-uree sono largamente usati nella produzione di vari prodotti quali schiume espansive per imbottiture, elastomeri per l'industria automobilistica, e sono dotati di una densità e rigidità che varia in un ampio intervallo. Queste proprietà dipendono da numerosi fattori tra cui la struttura dei reagenti, e dagli additivi e catalizzatori usati.

Il miglioramento di una specifica proprietà comporta inevitabilmente la

modifica di altre proprietà poiché ottenuto mediante modifica di un componente o del processo di preparazione, cosicchè ottenere la combinazione di proprietà desiderate diventa molto difficile se non impossibile.

Questo limite è particolarmente vero quando il materiale deve combinare buone proprietà meccaniche quali resistenza ai carichi e alle vibrazioni, che impongono una struttura relativamente rigida, con un alto recupero elastico della forma imposta da carichi (basso compression set) che è generalmente ottenuta con polimeri più morbidi.

Quando poi, in aggiunta alla suddetta combinazione, viene richiesta una buona resistenza all'abrasione e un'adeguata resistenza chimica la possibilità di trovare un materiale che incontri tutte le proprietà desiderate risulta ulteriormente ridotta.

Questo è tipicamente il caso di materiali usati in condizioni di carichi o vibrazioni variabili e/o temporanei, in presenza di parti meccaniche in movimento, in varie condizioni di temperatura ed umidità, che però devono recuperare subito la deformazione elastica.

Un esempio di tali materiali è rappresentato dagli ammortizzatori per linee ferroviarie da porre al di sotto delle traversine e/o al di sotto dei binari, direttamente e/o tramite supporti e/o strutture di installazione (railway bumpers e railway pads): essi devono avere, in aggiunta ad un basso compression set, generalmente inferiore a 20, devono avere un'elevata resistenza ai carichi statici e dinamici (vibrazioni), e quindi una rigidità statica (rapporto tra carico e deformazione subita) e dinamica secondo le specifiche del settore.

Scopo della presente invenzione è di fornire poliuretani e poliuretani-uree aventi migliorate proprietà di recupero elastico della deformazione (risposta elastica) e resistenza all'abrasione, in combinazione con buona resistenza meccanica ai carichi o vibrazioni variabili e/o temporanei, in presenza di parti meccaniche in movimento, in varie condizioni di temperatura ed umidità, con resistenza ai chemicals (oli) e acqua, permettendo quindi ai treni di raggiungere velocità più elevate quando detti polimeri sono in forma di ammortizzatori per

linee ferroviarie (pads).

Un ulteriore scopo della presente invenzione è di fornire tali poliuretani e poliuretani-uree che mostrino la suddetta combinazione di proprietà anche in presenza di oli, e aventi inoltre una resistenza ai chemicals e acqua tale da presentare una bassa espandibilità volumetrica.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire tali poliuretani e poliuretani-uree dotati anche di una rigidità statica e dinamica tale da renderli adatti alla realizzazione di migliorati ammortizzatori per linee ferroviarie (railway bumper e railway pads), rulli per lavorare/preparare i fogli di carta (industria cartiera), ammortizzatori e simili, bumpers per automobili.

Questi scopi sono raggiunti dai poliuretani e poliuretani-uree aventi le caratteristiche elencate nella annessa rivendicazione indipendente 1.

Realizzazioni vantaggiose dell'invenzione appaiono dalle rivendicazioni dipendenti.

Un primo oggetto dell'invenzione è diretto ad un elastomero microespanso di un poliuretano o poliuretano-urea che comprende il prodotto di reazione di un reagente (A) con un reagente (B) dove:

- (A) è un prepolimero avente un contenuto di gruppi -NCO liberi nell'intervallo compreso tra 2%-25% (% p/p) che comprende il prodotto di reazione di
- (a1) uno o più diisocianati alifatici e/o aromatici, oppure uno o più poliisocianati, o miscele di diisocianati e poliisocianati;
- con
- (a2a) uno o più macrodioli della classe poliesteri, preferibilmente scelti tra poliadipati e policaprolattoni, aventi un peso molecolare compreso tra 600-6000 e un numero di gruppi -OH per molecola pari a circa 2; oppure loro miscele,
- detti macrodioli (a2a) potendo essere opzionalmente in miscela con:
- (a2b) uno o più macropolioli appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadipati e policaprolattone, aventi un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 300-6000,

preferibilmente 500-4500, e un numero di gruppi -OH per molecola compreso nell'intervallo 3-8, preferibilmente 3-4; detta miscela (a2a) + (a2b) essendo tale da avere una funzionalità media ossidrilica inferiore a 3;

e dove

(B) è un composto scelto tra

- (b1) un diolo o poliolo con peso molecolare inferiore a 500;
- (b2) un'ammina primaria o secondaria, oppure ammina protetta, con peso molecolare inferiore a 500, o loro miscele, più preferibilmente etilene-diammina, dietilene-triammina, o loro miscele;
- (b3) uno o più macrodioli appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadiPATI e policaprolattoni, aventi un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 500-6000 e un numero di gruppi -OH per molecola pari a circa 2; oppure loro miscele,
- (b4) una miscela di due o più composti (b1), (b2) e (b3) sopraindicati, uno o più di detti composti (b1), (b2), (b3), (b4) potendo essere opzionalmente in miscela con:
 - (a2b) uno o più macropolioli appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadiPATI e policaprolattoni, avente un numero di gruppi -OH per molecola compreso nell'intervallo 3-8, preferibilmente 3-4, e un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 300-6000, preferibilmente 500-4500,

la miscela formante il reagente (B) essendo tale da avere una funzionalità media ossidrilica inferiore a 3;

detto prodotto di reazione di (A)+(B) essendo ottenuto in presenza di acqua e/o di un agente espandente di tipo fisico e/o chimico, e di un catalizzatore per la formazione dei gruppi uretanici e/o ureici.

Qui di seguito, il reagente (A) potrà anche essere indicato con il termine "composizione 1" e il reagente (B) con il termine "composizione 2".

Per "poliesteri" qui si intende identificare preferibilmente quei poliesteri che

presentano unita' ripetitive esteree separate da catene alchileniche, e che vengono ottenuti per condensazione di acidi carbossilici organici e alcoli oppure per "ring opening polymerization" di lattoni. Non vengono considerati inclusi nella suddetta definizione i dioli o polioli esteri di polieteri contenenti catene a struttura polieterea.

Il rapporto in peso tra (A) e (B) è tale da far reagire i gruppi -NCO con i gruppi -OH, in modo da avere una reazione completa o parziale degli stessi, ad esempio lasciando non reagiti al massimo il 15% di gruppi -OH oppure -NCO. Da tale eccesso dipende principalmente l'indice di stampaggio: in una realizzazione in accordo all'invenzione è preferito lasciare non reagita una piccola quantità di gruppi -NCO, ad esempio circa il 3%.

Come agente espandente (blowing agent) fisico/chimico si possono citare composti gassosi normalmente utilizzate nell'arte quali azoto, anidride carbonica, aria; oppure liquidi basso bollenti come idrocarburi, idrofluorcarburi o simili; oppure microsfeere di materiale plastico che fondono e rilasciano aria durante la reazione del poliuretano.

Detto agente espandente, o l'acqua, è aggiunto al reagente (B) prima della sua miscelazione con il reagente (A).

Quando l'espandente è acqua, essa è presente in detto reagente (B) in quantità tali che il rapporto in peso tra il componente (b1), (b2), (b3) o (b4) e l'acqua varia nell'intervallo compreso tra 100-1 e 1-100.

Come catalizzatori in grado di favorire la formazione dei gruppi uretanici si possono citare, per esempio, ammine terziarie come DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]ottano), oppure catalizzatori organo-metallici come DBTDL (DiButylTinDiLaurate).

Detto catalizzatore è generalmente aggiunto al reagente (B) e in questo caso il rapporto in peso tra il componente (b1), (b2),(b3), o (b4) e il catalizzatore è compreso nell'intervallo tra 1.000-1 e 1-1.000, quando il catalizzatore è un ammina terziaria. Quando il catalizzatore è organo-metallico, il suo contenuto è compreso nell'intervallo 1000-10 ppm, preferibilmente 200-50 ppm, rispetto al contenuto

totale di (b1), (b2), (b3) o (b4) nel reagente (B).

Tuttavia è anche possibile che anche il reagente (A) contenga un catalizzatore in grado di favorire la formazione dei gruppi uretanici durante la reazione (A) + (B), del tipo analogo a quello sopra citato.

Preferibilmente il reagente (A) è un prepolimero avente un contenuto di gruppi -NCO liberi nell'intervallo compreso 4%-20%.

Preferibilmente in detto prepolimero o reagente (A) il componente (a1) costituito da uno o più diisocianati alifatici e/o aromatici è scelto nel gruppo formato da 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil] benzene (4,4'-MDI), 2,4-diisocianato-1-metil-benzene (TDI), 2,6-diisocianato-1-metil-benzene, 1,5-naftilen estere dell'acido isocianico (NDI), 1,6-diisocianatoesano (HDI), 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetil-cicloesano (IPDI), 1-isocianato-4-[(4-isocianatocicloesil)metil]cicloesano (H12MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilene diisocianato (TODI), 1,4-diisocianatocicloesano.

In aggiunta in detto prepolimero o reagente (A) il componente (a2a) è preferibilmente costituito da uno o più macrodioli della classe dei poliadiptati e policaprolattoni come definiti in precedenza, aventi preferibilmente un peso molecolare compreso tra 2000-5000, più preferibilmente compreso tra 2000-4000, oppure loro miscele; detto macrodiolo (a2a) può essere opzionalmente in miscela con uno o più macropolioli (a2b) appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadiptati e policaprolattoni, aventi un numero di gruppi -OH per molecola compreso nell'intervallo 3-8, preferibilmente 3-4, e un peso molecolare nell'intervallo 500-4500, più preferibilmente compreso tra 1000-3500; detta miscela (a2a)+(a2b) essendo tale da avere una funzionalità media ossidrilica inferiore a 3.

Nel prepolimero (A), è preferita la presenza di detti macropolioli (a2b) appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadiptati e/o policaprolattoni.

Il reagente (B) è preferibilmente un composto scelto tra

(b1) un diolo o poliolo con peso molecolare inferiore a 300,

preferibilmente scelti tra 1,4-butandiolo, trimetilolo-propano, etilene glicole, dietilene glicole, o loro miscele; oppure

(b2) un'ammina primaria o secondaria, oppure ammina protetta (e.g. blocked amine), con peso molecolare inferiore a 300, o loro miscele, preferibilmente etilene-diammina, dietilene-triammina,

(b4) una miscela di (b1), (b2) sopraindicati,

ed è in miscela con

(b3) uno o più macrodioli appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadipati e policaprolattone, aventi un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 2000-5000, preferibilmente 2000-4000; oppure loro miscele;

detti composti (b1), (b2), (b3), (b4) potendo essere opzionalmente in miscela con:

(a2b) uno o più macropolioli appartenenti alla classe dei poliesteri, preferibilmente poliadipati e policaprolattone, avente un numero di gruppi -OH per molecola compreso nell'intervallo 3-8, preferibilmente 3-4, e un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 300-6000, preferibilmente 500-4500, più preferibilmente inferiore a 1000,

la miscela formante il reagente (B) essendo tale da avere una funzionalità media ossidrilica inferiore a 3.

Nella reazione (A)+(B) che porta alla formazione dei poliuretani in accordo all'invenzione, i macrodioli (a2a), (b3) e/o macropolioli (a2b) possono anche essere aggiunti separatamente alla miscela formata dal reagente (A) e dal reagente (B) non contenenti detti macrodioli (a2a), (b3) e/o macropolioli (a2b).

In una realizzazione preferita in accordo alla presente invenzione il reagente (B) comprende anche i macrodioli (b3).

Quando presenti nel prepolimero (A), i macropolioli (a2b) sono presenti in quantità generalmente inferiori al 6%. Lo stesso può ripetersi quando detti macropolioli (a2b) sono nel reagente (B) ma presentano preferibilmente un peso molecolare inferiore a 1000.

Se presenti, i macropolioli (a2b) vengono addizionati al reagente (A) e/o al reagente (B) in quantità tali da portare a reazione, completa o parziale, i gruppi -OH totali con i gruppi -NCO come descritto in precedenza, preferibilmente lasciando non reagita una piccola parte dei gruppi -NCO, generalmente intorno al 3%.

Un esempio di realizzazione preferita del prepolimero A è un prepolimero avente contenuto di gruppi -NCO pari a circa 15,9% e formato dai seguenti componenti:

(a1) MDI di peso molecolare 250 e peso equivalente 125;

(a2a) polimero di (2-idrossietossi)etan-2-ol + 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo a peso molecolare 3.800 e funzionalità 2 (macrodiolo poliesteri a base di acido adipico e glicoli misti);

(a2a) polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo caprolattone) avente un peso molecolare 2000 e peso equivalente 977).

Una realizzazione preferita del reagente (B) è una miscela comprendente, per esempio, i seguenti componenti:

(b1) 1-4, butandiolo;

(b3) polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977 (macrodiolo policaprolattone);

(a2b) polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo di peso molecolare 540 e peso equivalente 180 (macropoliolo a base caprolattone).

Una realizzazione preferita di poliuretani è quella risultante dalla reazione del preferito prepolimero (A) citato sopra e del reagente (B) preferito sopra descritto.

La reazione tra i macrodioli (a2a) (+ eventualmente i macropolioli (a2b)) e i di- o poliisocianati (a1) che dà origine al prepolimero o reagente (A) è condotta secondo la tecnica nota. Per esempio, gli isocianati reagiscono a 50-100°C con macrodioli (a2a) + macropolioli (a2b) poliesteri in atmosfera inerte o sotto vuoto per 1-8 ore. Il completamento della reazione è monitorato mediante titolazione dei

gruppi -NCO residui secondo tecnica nota.

Il reagente (A) può anche essere miscelato con uno o più additivi quali plastificanti, tensioattivi, stabilizzanti, lubrificanti e anti-abrasione, come quelli tipicamente usati per i polimeri elastomerici. Esempi di tali additivi sono polibutadiene liquido (a peso molecolare intorno a 9500) per aumentare la stampabilità; cloruro di benzoile come stabilizzante; silossano modificato con polietere (polyether modified siloxane and polysiloxane, ad esempio tegostab B8960, B8950), C7-C9 alchilbenzil ftalato (Alkyl (C7 -C8 -C9) Benzyl Phthalate) per aiutare lo stampaggio (plastificante).

Il reagente (A) può anche opzionalmente contenere fillers organici o inorganici. Se presenti essi vengono impiegati in quantità comprese nell'intervallo 0.1-5.0% rispetto alla composizione totale (B).

Come filler organici si possono citare, per esempio, plastiche ad alto peso molecolare, poliammidi lineari o ramificate; come filler inorganici si possono citare, come esempio gel di silice, carbon black, zeoliti.

La reazione tra il reagente (A) e il reagente (B) può avvenire seguendo le tecniche note nell'arte della preparazione dei poliuretani, ad esempio versando il reagente (A) e (B), precedentemente preparati e contenuti in rispettivi contenitori, in una opportuna apparecchiatura di miscelazione quale ad esempio

- miscelatore a testa dinamico
- reattore con efficienza di miscelazione
- macchina di miscelazione ad alta pressione
- miscelatore in contro corrente
- miscelatore statico
- una combinazione delle suddette apparecchiature

e colando successivamente la miscela di reazione composta dal reagente (A) + reagente (B) in uno opportuno stampo chiuso, posto a pressione atmosferica o in pressione (maggiore di quella atmosferica), e tenuto in detta condizione da 10 a 115 minuti ad una temperatura da 15°C a 115°C.

E' anche possibile colare la miscela di reazione nello stampo a pressione

atmosferica e poi aumentare la pressione di detto stampo oppure ridurla al di sotto di quella atmosferica a seconda della densità desiderata per il prodotto microespanso.

E' da intendersi che i poliuretani della presente invenzione possono anche essere ottenuti in un'unica fase in cui i macrodioli (a2a), e i macropolioli opzionali (a2b), vengono prima mescolati con il reagente (B) come sopra definito, poi l'acqua (o altro espandente) viene aggiunta alla miscela ottenuta e successivamente si aggiunge il diisociano e/o polisociano (a1).

Una volta ottenuto il prodotto microespanso, si effettua preferibilmente una fase di post-curing secondo tecnica nota scegliendo opportuni tempi e profili di temperature a cui sottoporre il prodotto, ad esempio in forno a 30-100°C per un tempo compreso tra 12 a 36 ore, al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati.

Il polimero finale e i relativi manufatti sono caratterizzati da una combinazione unica di proprietà tensili, dinamiche, meccaniche e fisico-chimiche. In particolare detti polimeri e i relativi prodotti mostrano la seguente combinazione di proprietà (vedi la caratterizzazione riportata negli esempi):

Carico di rottura a trazione (Tb)	4-35MPa (anche dopo invecchiamento)
Allungamento a rottura (Eb)	> 300 %
Compression set	< 20%, pref. < 11
Resistenza abrasione superficiale (Taber)	< 6 mg/1000r
Resistenza all'urto a bassa temperatura (Charpy) (-70°C, 4 hours)	≥ 30 KJ/m ²
K _{STA}	20-26 kN/mm
K _{DYN} /K _{STA}	< 1,5
Durata al test di fatica	3.000.000 cicli no crack, δ < 10%, ε < 20%
Densità	0.25-1.15 g/cm ³

dove K_{STA} rappresenta la rigidità statica (intesa come rapporto tra carico e

deformazione subita) e K_{DYN}/K_{STA} rappresenta il rapporto tra rigidità dinamica e statica misurati come descritto qui di seguito nella caratterizzazione.

I polimeri e i manufatti ottenibili da detti polimeri in accordo all'invenzione possono essere usati in parecchi settori applicativi dove sono richieste simultaneamente proprietà diverse tra loro quali, per esempio, proprietà meccaniche, recupero elastico, resistenza all'olio e resistenza all'abrasione superficiale, in particolare manufatti adatti ad essere sottoposti a carichi elevati e variabili e a vibrazioni.

Esempi tipici di manufatti realizzabili con l'uso dei polimeri della presente invenzione sono, ad esempio, ammortizzatori per linee ferroviarie (pads e bumpers) e per il trasporto in generale, bumpers per automobili e altri veicoli, rulli per la preparazione della carta, smorzatori, cinghie di trasporto elastomeriche, connessioni tra parti in movimento, rulli per l'industria della carta e simili.

E' da notare che agli ammortizzatori, in particolare per linee ferroviarie, viene richiesta una durata non inferiore a 8 anni oppure una durata per un peso complessivo di passaggio non inferiore a 600,000,000 tonnellate.

Alle presenti forme di realizzazione dell'invenzione possono essere apportate numerose variazioni e modifiche di dettaglio, alla portata di un tecnico del ramo, rientranti comunque entro l'ambito dell'invenzione espresso dalle rivendicazioni annesse.

Seguono alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

Esempi

Caratterizzazione

- Carico di rottura a trazione (Tb)

E' stato valutato secondo le norme ISO 1798:1997, prima dell'invecchiamento e dopo l'invecchiamento. Si prelevano 6 campioni da ciascun manufatto e 3 di loro sono testati prima dell'invecchiamento e i rimanenti 3 sono testati dopo invecchiamento. L'invecchiamento viene effettuato in condizioni di temperatura di $100\pm 2^{\circ}\text{C}$ per 96 ore in accordo alla ISO 188:1998.

- Allungamento a rottura (Eb)

E' stato valutato secondo le norme ISO 1798:1997, prima dell'invecchiamento e dopo l'invecchiamento. Si prelevano 6 campioni da ciascun manufatto e 3 di loro sono testati prima dell'invecchiamento e i rimanenti 3 sono testati dopo invecchiamento. L'invecchiamento viene effettuato in condizioni di temperatura di $100\pm 2^{\circ}\text{C}$ per 96 ore in accordo alla ISO 188:1998.

- Compression set

E' stato valutato secondo le norme ISO 1856. Si prelevano 6 campioni da ciascun manufatto che vengono divisi in due gruppi e sottoposti al test in condizioni di temperatura di $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ e 30% di compressione per 22 ore.

- Resistenza abrasione superficiale (Taber)

E' stata valutata secondo le norme ASTM D 1044

- Resistenza all'urto a bassa temperatura (-70°C, 4 hours) (Charpy)

E' stata valutata secondo le norme ISO 179-1982 con un'ampiezza di 70 mm dalla linea di supporto. Il campione prelevato dal manufatto con dimensioni 15 mm (lunghezza) x 12 mm (ampiezza) viene immerso in una soluzione di ghiaccio secco ed etanolo a -70°C per 4 ore. Dopo non più di 15 secondi dall'estrazione del campione dal bagno si procede con il test.

- Espansione volumetrica in olio (%)

E' stata valutata secondo le norme ISO 1817:2005. Il campione viene immerso in olio (mobile oil #46) per 72 ore a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

- Rigidità statica (K_{STA})

E' stata valutata utilizzando la norma cinese KJJ[2007]-207 che prevede di procedere secondo la norma ISO 2859-1:1999, utilizzando le seguenti condizioni:

Precarico: 100kN, due volte

Velocità: 2-3kN/s, 20 kN-70 kN, da ripetere 3 volte per ottenere un valore medio.

$$K_{STA}=(F_2-F_1)/(D_2-D_1)$$

Per applicazioni come "railway bumpers e railway pads" viene valutata una

rigidità statica di tipo A che dovrebbe essere di circa 35 (± 5) kN/mm e una rigidità statica di tipo B che dovrebbe essere di circa 25 ($-5 \sim 0$) kN/mm: negli esempi viene presa in considerazione quella di tipo A.

- Rapporto tra rigidità dinamica e statica (K_{DYN}/K_{STA})

E' stata valutata utilizzando la norma cinese KKJ[2007]-207 dove la rigidità dinamica viene misurata sullo stesso campione utilizzato per valutare la rigidità statica.

La rigidità dinamica è stata calcolata utilizzando le seguenti condizioni:

Precarico: 100kN, due volte

Real test: 20 kN-70 kN, 4 ± 1 Hz, 1000 volte, considerando 10 valori negli ultimi 100 ripetizioni per avere un valore medio

$K_{DYN} = (F_{2a} - F_{1a}) / (D_2 - D_1)$, tale rapporto dovrebbe essere non superiore a 1,5.

- Durata al test di fatica (Fatigue)

E' stata valutata utilizzando la norma cinese KKJ[2007]-207 che prevede di effettuare 3 milioni di impatti e valutare la presenza o no di cricche, con un compressions set non più del 10% (d) (trasformazione dello spessore) e la variazione di rigidità statica non più del 20% (e) (trasformazione di K_{STA}), utilizzando le seguenti condizioni di prova

Precarico: 100kN, due volte

Test: 20 kN-80 kN, 4 ± 1 Hz, 3,000,000 di volte

$$\delta = (H_0 - H_1) / H_0$$

$$\varepsilon = (K_{S0} - K_{S1}) / K_{S0}$$

- Composizione dei materiali usati negli esempi

(a2a), (b3) macrodioli

Bester 262: macrodiolo poliestere a base di acido adipico (acido esanoico) e glicoli misti [(2-idrossietossi)etan-2-ol + 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo]), a peso molecolare 3800 e funzionalità 2;

Terathane 2900: politetrametilen etere glicole (PTMEG) a funzionalità 2 e peso molecolare 2900;

Terathane 2000: politetrametilen etere glicole (PTMEG) a funzionalità 2 e

peso molecolare 2000;

(a2b) macropolioli

Diexter G173: macropoliolo poliestere saturo a base di acido adipico (acido esandioico) e glicoli misti a peso molecolare 2.700 e funzionalità 3 [(2-idrossietossi)etan-2-ol + 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo];

Additivi-catalizzatori

Lithene N4-9000: polibutadiene liquido a peso molecolare 9500 (additivo per aumentare la stampabilità

Tegostab B8960: silossano modificato polietere

Tegostab B 8950: polisilossano modificato polietere

DABCO 33LV: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]ottano in soluzione al 33% in glicole (catalizzatore)

Expancell: microsfere di materiale plastico che fondono e rilasciano aria durante la reazione del poliuretano (agente espandente).

- Campioni sottoposti ai test

I polimeri poliuretanicici ottenuti negli esempi sono stati stampati in forma di "pad" aventi dimensioni pari a 280 mm x 148 mm con spessore pari a 12 mm, e comprensivi di tre fori in sagoma per l'installazione.

Esempi 1- 7 di preparazione del reagente prepolimero (A)

Esempio 1

Composizione 1 (C11)

In un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, si caricano 51,0 Kg di MDI di peso molecolare 250 e peso equivalente 125, il prodotto è alimentato come liquido a 80°C e mantenuto alla stessa temperatura nel reattore.

Vengono quindi caricati 20,0 Kg di Bester 262 (macrodiolo poliestere, (a2a)) preriscaldati a 80°C (PM 3800 e peso equivalente 1870) e 25,6 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo capro lattone, (a2a)) avente un peso molecolare 2000 e peso equivalente 977), anch'esso preriscaldato a 80°C.

Si lascia sempre sotto agitazione per 2 ore la temperatura sale per l'esotermia di reazione a 85°C. Si aggiungono quindi 450 g di Lithene N4-9000. Si completa la reazione sotto agitazione a 85°C per altre 3 ore.

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi -NCO pari a circa 15,9%.

Esempio 2

Composizione 1 (C12)

In un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, e tramoggia per l'alimentazione di solidi, si caricano 16,0 Kg di Bester 262 (macrodiolo poliestere, (a2a)) preriscaldati a 80°C (PM 3800 e peso equivalente 1870), 25,6 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo policaprolattone, (a2a)) con peso molecolare 2000 e peso equivalente 977, anch'esso preriscaldato a 80°C.

Quindi si aggiungono 3,0 Kg di Diexter G173 (macropoliolo poliestere, (a2b)) con peso molecolare 2700 e peso equivalente 910.

Si alza la temperatura interna a 130°C e si caricano, mediante tramoggia in atmosfera inerte, 40,0 Kg di naftalene diisocianato (NDI) di peso molecolare 210 e peso equivalente 105. Si lascia reagire a 130°C per 2 ore. Si aggiungono quindi 450 g di Lithene N4-9000. Si completa la reazione sotto agitazione a 130°C per altre 3 ore.

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi -NCO pari a circa 16,9%.

Esempio 3

Composizione 1 (C13)

In un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, e tramoggia per l'alimentazione di solidi, si caricano 16,0 Kg di Bester 262 (PM 3800 e peso equivalente 1870, (a2a)), preriscaldati a 80°C, e 35,6 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo policaprolattone, (a2a)) con peso molecolare 2000 e peso equivalente 977, anch'esso preriscaldato a 80°C.

Quindi si aggiungono 5,0 Kg di Diexter G173 (macropoliolo poliestere con peso molecolare 2700 e peso equivalente 910, (a2b)).

Si alza la temperatura interna a 90°C e si caricano, mediante tramoggia in atmosfera inerte, 47,0 Kg di 1-isocianato-4-[(4-isocianatocicloesil)metil]cicloesano (H12MDI) con peso molecolare 262 e peso equivalente 131. Si lascia reagire a 90°C per 2 h. Si aggiungono quindi 500 g di Lithene N4-9000. Si completa la reazione sotto agitazione a 90°C per altre 3 ore (h).

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi -NCO pari a circa 13,6%.

Esempio 4

Composizione 1 (C14)

In un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, e tramoggia per l'alimentazione di solidi, si caricano 15,0 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (policaprolattone diolo, (a2a)) con peso molecolare 1000 e peso equivalente 498, preriscaldati a 80°C, e anche 28,0 Kg di polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo capro lattone, (a2a)) con peso molecolare 2000 e peso equivalente 977, anch'esso preriscaldato a 80°C.

Quindi si aggiungono 6.0 Kg di Diexter G173 (peso molecolare 2700 e peso equivalente 910, (a2b)). Si alza la temperatura interna a 90°C e si caricano, mediante tramoggia in atmosfera inerte, 25,0 Kg di MDI di peso molecolare 250 e peso equivalente 125 e 20 Kg di TODI di peso molecolare 264 e peso equivalente 132. Si lascia reagire a 90°C per 2 h. Si completa la reazione sotto agitazione a 90°C per altre 3 h.

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi -NCO pari a circa 12,7%.

Esempio 5

Composizione 1 (C15)

In un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, si caricano 31,0 Kg di MDI di peso molecolare 250 e peso

equivalente 125, il prodotto è alimentato come liquido a 80°C e mantenuto alla stessa temperatura nel pallone.

Vengono quindi caricati 20,0 Kg di Bester 262 preriscaldati a 80°C (PM 3800 e peso equivalente 1870, (a2a)) e anche 95,6 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo capro lattone, (a2a)) con peso molecolare 2000 e peso equivalente 977, anch'esso preriscaldato a 80°C, al fine di portare il contenuto di -NCO nel prepolimero a circa 4%.

Si lascia sempre sotto agitazione per 2h la temperatura sale per l'esotermia di reazione a 85°C. Si aggiungono quindi 400 g di Lithene N4-9000. Si completa la reazione sotto agitazione a 85°C per altre 3 h.

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi -NCO pari a circa 3,98%.

Esempio 6

Composizione 1 (C16)

Analogamente all'esempio 5, in un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, si caricano 40,0 Kg di MDI di peso molecolare 250 e peso equivalente 125, il prodotto è alimentato come liquido a 80°C e mantenuto alla stessa temperatura nel pallone.

Vengono quindi caricati 22,0 Kg di Bester 262 preriscaldati a 80°C (PM 3800 e peso equivalente 1870, (a2a)) e 31,0 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo caprolattone, (a2a)) con peso molecolare 2000 e peso equivalente 977, anch'esso preriscaldato a 80°C.

Si lascia sempre sotto agitazione per 2h la temperatura sale per l'esotermia di reazione a 85°C. Si aggiungono quindi 500 g di Lithene N4-9000. Si completa la reazione sotto agitazione a 85°C per altre 3 h.

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi -NCO pari a circa 12,4%.

Esempio 7 (comparativo)

Composizione 1 (C17) contenente polieteri

In un reattore da 200 litri, munito di termometro, agitatore meccanico,

ingresso di gas inerte, si caricano 50,0 Kg di MDI di peso molecolare 250 e peso equivalente 125, il prodotto è alimentato come liquido a 80°C e mantenuto alla stessa temperatura nel pallone.

Vengono quindi caricati 20,0 Kg di Terathane 2900 (politetrametilenetere glicole- PM 2900 e peso equivalente 1400) preriscaldati a 80°C, e 30,0 Kg di Terathane 2000 (politetrametilenetere glicole – PM 2000 e peso equivalente 1000) anch'esso preriscaldato a 80°C.

Si lascia sempre sotto agitazione per 2h la temperatura sale per l'esotermia di reazione a 85°C. Si aggiungono quindi 500 g di Lithene N4-9000. Si completa la reazione sotto agitazione a 85°C per altre 3 h.

Il prepolimero così ottenuto ha un contenuto di gruppi –NCO pari a circa 14,8%.

Esempi 8- 17 di preparazione del reagente (B) [composizione 2]

Esempio 8

Composizione 2 (C21)

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 92,3 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo policaprolattone, (b3)) di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977.

Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Si aggiungono 0,35 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo (macropoliolo a base capro lattone, (a2b)) di peso molecolare 540 e peso equivalente 180.

La miscela viene lasciata omogeneizzare in temperatura per 30 minuti, quindi si aggiungono 400 g Tegostab B8960 e 200 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare per altri 30 minuti. Quindi si aggiungono 3,5 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio), e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Nel reattore si caricano 1,2 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,2 Kg di acqua demineralizzata e 800 g di

DABCO 33LV (2,2,2 diaza biciclo ottano in soluzione al 33% in glicole - catalizzatore).

Esempio 9

Composizione 2 (C22)

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 100 Kg del polimero di 2-ossepanone con 1,4-butandiolo (macrodiolo policaprolattone, (b3)) di peso molecolare 3000 e peso equivalente 1450. Si porta la massa a 70°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Si aggiungono 2,0 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo (macropoliolo a base caprolattone, (a2b)) di peso molecolare 540 e peso equivalente 180. La miscela viene lasciata omogeneizzare in temperatura per 30 minuti, quindi si aggiungono 300 g Tegostab B8960 e 150 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare per altri 30 minuti. Quindi si aggiungono 3,0 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Si caricano 1,0 Kg di 1-4,butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,4 Kg di acqua demineralizzata e 700 g di DABCO 33LV.

Esempio 10

Composizione 2 (C23)

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 50,0 Kg del polimero di 2-ossepanone con 1,4-butandiolo (macrodiolo policaprolattone, (b3)) di peso molecolare 3000 e peso equivalente 1450 e 60,0 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo caprolattone, (b3)) di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977. Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Si aggiungono 2,0 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo (macropoliolo a base caprolattone, (a2b)) di peso molecolare 540 e peso equivalente 180. La miscela viene lasciata omogeneizzare in temperatura per 30 minuti, quindi si aggiungono 300 g Tegostab B8960 e 500 g di

Tegostab B 8950, si lascia miscelare per altri 30 minuti. Quindi si aggiungono 4,0 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Si caricano 0,4 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,8 Kg di acqua demineralizzata e 800 g di DABCO 33LV.

Esempio 11

Composizione 2 (C24)

In un pallone in vetro da 10 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, si caricano 1,5 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,0 Kg di acqua demineralizzata, 400 g di DABCO 33LV, si aggiungono 500 g del polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo (macropoliolo a base caprolattone, (a2b)) di peso molecolare 540 e peso equivalente 180. Quindi si aggiungono 500 g Tegostab B8960 e 300 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare per altri 30 minuti.

Esempio 12

Composizione 2 (C25)

Analogamente all'esempio 11, in un pallone in vetro da 10 litri, munito di termometro, agitatore meccanico, ingresso di gas inerte, si caricano 1,5 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,5 Kg di acqua demineralizzata, 400 g di DABCO 33LV. Quindi si aggiungono 500 g Tegostab B8960 e 200 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare per altri 30 minuti.

Esempio 13

Composizione 2 (C26)

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 90,1 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo capro lattone, (b3)) di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977. Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Quindi si aggiungono 500 g Tegostab B8960 e 300 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare ed omogeneizzare per 30 minuti e successivamente si aggiungono 4,0 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Nel reattore si caricano 1,5 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,2 Kg di acqua demineralizzata e 800 g di DABCO 33LV, lasciando sotto agitazione la miscela per ulteriori 30 minuti.

Esempio 14

Composizione 2 (C27)

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 91,5 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo capro lattone, (b3)) di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977. Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Si aggiungono 0,5 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo (macropoliolo a base capro lattone, (a2b)) di peso molecolare 540 e peso equivalente 180. La miscela viene lasciata omogeneizzare in temperatura per 30 minuti. Quindi si aggiungono 400 g Tegostab B8960 e 200 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare ed omogeneizzare per 30 minuti. Quindi si aggiungono 3,5 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C. Si aggiungono ora 1,0 Kg di Expancell e si lascia omogeneizzare in pallone chiuso la miscela per 90 minuti a 65°C.

Nel reattore si caricano 1,2 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,0 Kg di acqua demineralizzata e 800 g di DABCO 33LV, lasciando sotto agitazione la miscela per ulteriori 30 minuti.

Esempio 15 (comparativo)

Composizione 2 (C28) contenente polietere

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 90,5 Kg di Terathane 2000 di peso molecolare 2000 e peso

equivalente 977. Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Quindi si aggiungono 500 g Tegostab B8960 e 300 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare ed omogeneizzare per 30 minuti e successivamente si aggiungono 4,0 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Nel reattore si caricano 1,5 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,2 Kg di acqua demineralizzata e 800 g di DABCO 33LV, lasciando sotto agitazione la miscela per ulteriori 30 minuti.

Esempio 16 (comparativo)

Composizione 2 (C29) non contenente acqua

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 90,5 Kg di Terathane 2000 di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977. Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio, quindi si aggiungono 500 g Tegostab B8960 e 300 g di Tegostab B 8950 e si lascia miscelare ed omogeneizzare per 30 minuti. Quindi si aggiungono 4,0 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Nel reattore si caricano 1,5 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45), 1,2 Kg di acqua demineralizzata e 800 g di DABCO 33LV, lasciando sotto agitazione la miscela per ulteriori 30 minuti.

Esempio 17 (comparativo)

Composizione 2 (C30) non contenente acqua

Si prepara una composizione 2 analoga a quella dell'esempio 8 (C21) ma senza aggiungere acqua.

In un pallone da 200 litri munito di agitatore meccanico e ingresso di gas inerte si caricano 92,3 Kg di polimero di 2-ossepanone con 2,2-dimetil-1,3-propandiolo (macrodiolo caprolattone, (b3)) di peso molecolare 2000 e peso equivalente 977). Si porta la massa a 65°C mediante riscaldamento con bagno esterno ad olio.

Si aggiungono 0,35 Kg del polimero di 2-ossepanone con 2-etil-2-(idrossimetil)- 1,3-propandiolo (macropoliolo a base capro lattone, (a2b)) di peso molecolare 540 e peso equivalente 180).

La miscela viene lasciata omogeneizzare in temperatura per 30 minuti, quindi si aggiungono 400 g Tegostab B8960 e 200 g di Tegostab B 8950, si lascia miscelare per altri 30 minuti. Quindi si aggiungono 3.5 Kg di C7-C9 alchilbenzil ftalato (additivo plastificante per favorire lo stampaggio) e si lascia miscelare per un'altra ora a 65°C.

Nel reattore si caricano 2,4 Kg di 1-4, butandiolo preriscaldato a 25°C (peso molecolare 90 e peso equivalente 45) e 800 g di DABCO 33LV (catalizzatore).

Esempi 18-28 di preparazione del poliuretano (A) + (B)

Esempio 18

Formulazione a

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 1 (C11) e 8 (C21) nelle seguenti quantità:

C11 64,2 Kg (NCO=15,9)

C21 88,6 Kg (OH=147,5)

La miscela C11 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 45°C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C21 mantenuta a 60 °C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è mantenuta a temperatura ambiente, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C °C per un tempo da 12 a 36 ore, al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in

peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 19

Formulazione b

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 2 (C12) e 9 (C22) nelle seguenti quantità

C12 75 Kg (NCO= 16,9)

C22 120,0 Kg (OH =136,2)

La composizione C12 viene caricata nel serbatoio, mantenuto a 90°C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C22 mantenuta a 60°C il serbatoio è polmonato con gas inerte. Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 90°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotto dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 20

Formulazione c

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 3 (C13) e 10 (C23) nelle seguenti quantità

C13 50,0 Kg (NCO= 13,6)

C23 60,0 Kg (OH =150,9)

La composizione C13 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 50°C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C23 mantenuta a 60°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 90°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 21

Formulazione d

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 4 (C14) e 8 (C21) nelle seguenti quantità

C14 80,0 Kg (NCO= 12,7)

C21 90,0 Kg (OH=147,5)

La composizione C14 viene caricata nel serbatoio 1 di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a

caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C21 mantenuta a 60 °C, entrambi i serbatoi sono polmonati con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 90°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 22

Formulazione e

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni prive di macropolioli (a2b) descritte negli esempi 6 (C16) e 13 (C26) nelle seguenti quantità

C16 50,0 Kg (NCO= 12,4)

C26 52,2 Kg (OH =151,5)

La composizione C16 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 50 °C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C26 mantenuta a 60 °C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che

è 90°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 23

Formulazione f

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 1 (C11) e 14 (C27) nelle seguenti quantità

C11 81,0 Kg (NCO= 15,9)

C27 122,3 Kg (OH =135,0)

La composizione C11 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 50 °C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C27 mantenuta a 57°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 70°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi -NCO pari a circa il 2-5% in

peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 24

Formulazione g

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 5 (C15) e 12 (C25), entrambe non contenenti i macropolioli (a2b), nelle seguenti quantità

C15 96,0 Kg (NCO= 3,98)

C25 1,83 Kg (OH=2780,0)

La composizione C15 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 50°C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C25 mantenuta a 47°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 70°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 25*Formulazione h*

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 5 (C15) non contenente i macropolioli (a2b), ed esempio 11 (C24) contenente i macropolioli (a2b), nelle seguenti quantità

C15 92,5 Kg (NCO= 3,98)

C24 2,36 Kg (OH =2009,3)

La composizione C15 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 50 °C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C24 mantenuta a 43°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 70°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 26 (comparativo a)

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 1 (C11) e 16 comparativo (C29) nelle seguenti quantità:

C11 65,2 Kg (NCO=15,9)

C29 86,1 Kg (OH=155)

e non contiene acqua.

La composizione C16 viene caricata nel serbatoio 1 di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C29 mantenuta a 70°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è 90°C, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 27 (comparativo b)

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 7 comparativo (C17) e 15 comparativo (C28) nelle seguenti quantità:

C17 72,2 Kg (NCO=14,8)

C28 92,4 Kg (OH=149,6)

La miscela C17 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 55°C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C28 mantenuta a 70°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è mantenuta a temperatura ambiente, il prodotto viene colato come resina viscosa

negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C per un tempo da 12 a 36 ore al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il prodotto ottenuto contiene polieteri in sostituzione dei poliesteri.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Esempio 28 (comparativo)

La formulazione è ottenuta utilizzando le composizioni descritte negli esempi 1 (C11) e 17 comparativo (C30) nelle seguenti quantità:

C11 64,2 Kg (NCO=15,9)

C30 151,2 Kg (OH=640,2)

La miscela C11 viene caricata nel serbatoio 1, mantenuto a 45°C, di una macchina di dosaggio e miscelazione di resine per elastomeri micro cellulari per stampaggio a caldo. Ad esempio si può utilizzare una Castech ER-3310 prodotta da Tecnoelastomeri, Italia.

Nel serbatoio 2 si carica la composizione C30 mantenuta a 60°C il serbatoio è polmonato con gas inerte.

Le miscele dei due serbatoi vengono alimentate nella testa miscelatrice che è mantenuta a temperatura ambiente, il prodotto viene colato come resina viscosa negli opportuni stampi, la polimerizzazione è completata con un post curing in forno a 30-100°C °C per un tempo da 12 a 36 ore, al fine di garantire il completamento della reazione tra gruppi alcoli e isocianati, a meno che non sia stato usato un eccesso di gruppi idrossilici o isocianati.

Il polimero ottenuto ha un eccesso di gruppi NCO pari a circa il 2 – 5 % in peso.

Le prove applicative: meccaniche, superficiali e di resistenza chimica vengono condotte dopo 2 settimane di stagionamento a temperatura ambiente e

umidità relativa 50%. Le proprietà del polimero finale in forma di pad sono riassunte nella tabella 1.

Tabella 1

	Es. 18	Es. 19	Es. 20	Es. 21	Es. 22	Es. 23	Es. 24	Es. 25	Es. 26 (cfr)	Es. 27 (cfr)	Es. 28 (cfr)
Comp.	Form a	Form b	Form c	Form d	Form e	Form f	Form g	Form h	no acqua	Poliete ri	no acqua
C11	X						X		X		X
C12		X									
C13			X								
C14				X							
C15						X		X			
C16					X						
C17										X	
C21	X			X							
C22		X									
C23			X				X				
C24								X			
C25						X					
C26					X		X				
C27							X				
C28										X	
C29									X		
C30											X
Tb (MPa)	6,2	6,4	5,8	5,5	4,6	7,2	8,2	8,4	35,0	2,2	25,2
Tb dopo aging	6,0	6,3	5,0	5,2	4,4	6,8	7,4	7,8	34,4	1,8	26,8
Eb (%)	500	550	370	520	660	480	490	580	460	480	580
Eb dopo aging	540	580	410	570	710	500	530	620	520	560	660
Espans vol.in olio (%)	3,4	3,3	3,9	3,4	4,8	3,5	3,5	4,6	0,7	6,4	0,4
Comp. Set (%)	8,7	8,0	16,8	6,1	10,5	8,4	8,6	9,2	12,5	3,6	16,6
Taber Mg/10 00r	4,5	5,0	5,6	4,8	3,1	4,8	4,6	4,0	1,8	4,2	1,2
Charpy -70°C	38	31	30	38	40	36	42	40	56	12	33
Ksta	22,5	23,4	21,6	24,1	20,9	23,2	23,2	22,8	111,1	23,4	121,1
Kdin/K stat	1,31	1,26	1,44	1,22	1,40	1,29	1,30	1,32	1,15	1,26	1,18
Fatigue prop. Thick (%)	2,5	2,3	5,8	1,9	2,4	2,7	3,1	3,9	3,6	4,8	3,8
Fatigue prop. Ksta (%)	5,6	6,0	12,2	4,2	7,8	5,9	6,2	7,4	7,4	10,2	8,8

Dall'esame dei dati della tabella 1, risulta che i poliuretani non espansi come quelli dell'esempio 25 (comparativo) hanno una KSTA (111.1) di gran lunga maggiore rispetto ai poliuretani dell'invenzione e al di fuori dell'intervallo di valori considerati ammissibili per applicazioni come railway bumpers e railway pads o dove è richiesta resistenza alle vibrazioni e a carichi oscillanti e temporanei.

Inoltre i poliuretani espansi ma a base di polieteri come quelli dell'esempio 26 (comparativo) risultano avere proprietà di resistenza ai carichi (Tb) di gran lunga inferiori ai poliuretani della presente invenzione, come pure inferiori proprietà di resistenza all'espansione volumetrica in olio e inferiore resistenza all'urto a bassa temperatura (Charpy).

Inoltre è da notare che i poliuretani espansi degli esempi 18-25 sono in grado di soddisfare le seguenti specifiche tecniche generalmente richieste ai railway pads e bumpers:

No.	Items	Units	Standards	
1	tensile strength	Before aging	MPa	$\geq 4,0$
		After aging	MPa	$\geq 3,4$
2	Elongation at break	Before aging	%	≥ 200
		After aging	%	≥ 170
3	compression set	%	≤ 20	
4	working resistance	Ω	$\geq 10^9$	
5	Volume expansibility in oil resistance (mobile oil #46, 72 hours)	%	≤ 5	
6	Surface Taber abrasion	Mg/1000 revolutions	≤ 6	
7	Impact strength in low temperature (-70°C, 4 hours)	KJ/m ²	≥ 30	
8	K _{STA}	kN/mm	20-26	
9	K _{DYN} /K _{STA}		$\leq 1,5$	
10	Fatigue prop. thick (δ) 3.000.000 cycle no crack	%	≤ 10	
11	Fatigue prop. Ksta (ϵ) 3.000.000 cycle no crack	%	≤ 20	

In particolare è da notare come il poliuretano dell'esempio 18 mostri la migliore combinazione di proprietà, in particolare di resistenza meccanica

meccanica (T_b), ritorno elastico (compression set), e resistenza alle vibrazioni (KSTA).

RIVENDICAZIONI

1. Elastomero poliuretano o poliuretano-ureico microespanso comprendente il prodotto di reazione di un reagente (A) con un reagente (B) dove:

(A) è un prepolimero avente un contenuto di gruppi -NCO liberi compreso nell'intervallo tra 2%-25% (% p/p), preferibilmente nell'intervallo 4%-20%, che comprende il prodotto di reazione di

(a1) uno o più diisocianati alifatici e/o aromatici, oppure uno o più poliisocianati, o miscele di diisocianati e poliisocianati;

con

(a2a) uno o più macrodioli della classe poliesteri, aventi un peso molecolare compreso tra 600-6000 e un numero di gruppi -OH per molecola pari a circa 2;

detti macrodioli (a2a) potendo essere opzionalmente in miscela con:

(a2b) uno o più macropolioli appartenenti alla classe dei poliesteri aventi un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 300-6000, e un numero di gruppi -OH per molecola compreso nell'intervallo 3-8, preferibilmente 3-4;

detta miscela (a2a) + (a2b) essendo tale da avere una funzionalità media ossidrilica inferiore a 3;

e dove

(B) è un composto scelto tra

(b1) un diolo o poliolo con peso molecolare inferiore a 500, preferibilmente scelto tra 1,4-butandiolo, trimetilol-propano, etilene glicole, dietilene glicole, o loro miscele;

(b2) un'ammina primaria o secondaria, oppure ammina protetta, con peso molecolare inferiore a 500, preferibilmente scelto tra etilene-diammina, dietilene-triammina o loro miscele;

(b3) uno o più macrodioli appartenenti alla classe dei poliesteri aventi un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 500-6000 e un numero

di gruppi -OH per molecola pari a circa 2;

(b4) una miscela di due o più composti (b1), (b2) e (b3) sopraindicati, uno o più di detti composti (b1), (b2), (b3), (b4) potendo essere opzionalmente in miscela con:

(a2b) uno o più macropolioli appartenenti alla classe dei poliesteri come sopra definiti,

detta miscela formante il reagente (B) essendo tale da avere una funzionalità media ossidrilica inferiore a 3;

detto prodotto di reazione di (A)+(B) essendo ottenuto in presenza di acqua e/o di un agente espandente di tipo fisico e/o chimico, e di un catalizzatore per la formazione dei gruppi uretanici e/o ureici.

2. Elastomero secondo la rivendicazione 1 in cui i poliesteri dei componenti (a2a) e/o (a2b) e/o (b3) sono scelti tra poliadipati, policaprolattoni o loro miscele.

3. Elastomero secondo una qualsiasi rivendicazioni precedenti in cui gli diisocianati alifatici e/o aromatici (a1) sono scelti nel gruppo formato da 1-isocianato-4-[(4-isocianatofenil)metil] benzene (4,4'-MDI), 2,4-diisocianato-1-metil-benzene (TDI), 2,6-diisocianato-1-metil-benzene, 1,5-naftilen estere dell'acido isocianico (NDI), 1,6-diisocianatoesano (HDI), 5-isocianato-1-(isocianometil)-1,3,3-trimetil-cicloesano (IPDI), 1-isocianato-4-[(4-isocianatocicloesil)metil]cicloesano (H12MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilene diisocianato (TODI), 1,4-diisocianatocicloesano.

4. Elastomero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui i macrodioli poliesteri (a2a) del reagente (A) e quelli (b3) del reagente (B) hanno un peso molecolare compreso tra 2000-5000, preferibilmente compreso tra 2000-4000.

5. Elastomero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui i macropolioli (a2b) hanno un peso molecolare nell'intervallo compreso tra 1000-3500 se presenti nel reagente (A), e un peso molecolare inferiore a 1000 se presenti nel reagente (B).

6. Elastomero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui l'agente espandente (blowing agent) fisico/chimico è scelto tra azoto, anidride carbonica, aria, oppure liquidi basso bollenti come idrocarburi, idrofluorocarburi o simili;oppure microsfere di materiale plastico che fondono e rilasciano aria durante la reazione di formazione del poliuretano.

7. Elastomero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il reagente (B) comprende anche macrodioli (b3) come definiti nelle rivendicazioni precedenti.

8. Elastomero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il reagente (A) contiene anche uno o più additivi tipicamente usati per i polimeri elastomerici quali plastificanti, tensioattivi, stabilizzanti, lubrificanti, fillers organici o inorganici e simili.

9. Processo per preparare l'elastomero poliuretano microespanso come definito nelle rivendicazioni precedenti 1-8 comprendente

- preparazione del prepolimero (A) come definito in una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, ad una temperatura di 50-100°C e in atmosfera inerte o sotto vuoto,

- miscelazione del prepolimero (A) con il reagente (B) come definito in una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti,

- colata della miscela di reazione (A) + (B) in uno stampo chiuso posto a pressione atmosferica o in pressione (maggiore di quella atmosferica), e tenuto in detta condizione preferibilmente per un tempo da 10 a 115 minuti, ad una temperatura compresa tra 15°C e 115°C,

- opzionale post-curing in forno a 30-100°C °C per un tempo da 12 a 36 ore.

10. Prepolimero (A) come definito in una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti 1-9 avente un contenuto di gruppi -NCO liberi nell'intervallo compreso tra 2%-25% (% p/p), preferibilmente nell'intervallo 4%-20%.

11. Manufatti in forma di ammortizzatori per linee ferroviarie (pads e bumpers) e per il trasporto in generale, bumpers per automobili e altri veicoli, rulli

per la preparazione della carta, smorzatori, cinghie di trasporto elastomeriche, connessioni tra parti in movimento, rulli per l'industria della carta e simili comprendenti l'elastomero poliuretano microespanso come definito in una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti 1-9.

CLAIMS

1. Microcellular polyurethane or polyurethane-urea foam elastomer comprising the reaction product of a reactant (A) with a reactant (B) wherein:

(A) is a prepolymer having a -NCO free group content comprised between 2%-25% (% w/w), preferably between 4%-20%, which comprises the reaction product of

(a1) one or more aliphatic and/or aromatic diisocyanates, or one or more polyisocyanates or mixture of diisocyanates and polyisocyanates;

with

(a2a) one or more polyester macrodiols, having a molecular weight comprised between 600-6000 and a number of -OH groups per molecule equal to about 2; said macrodiols (a2a) being optionally in admixture with:

(a2b) one or more polyester macropolyols having a molecular weight comprised between 300-6000, and a number of -OH groups per molecule comprised between 3-8, preferably 3-4;

said (a2a) + (a2b) mixture having an average hydroxyl functionality lower than 3;

and wherein

(B) is a compound selected from the group consisting of

(b1) a diol or polyol having a molecular weight lower than 500, preferably selected from the group consisting of 1,4-butanediol, trimethylol-propane, ethylene glycol, diethylene glycol, or mixture thereof;

(b2) a primary or secondary amine, or a blocked amine, having a molecular weight lower than 500, or mixture thereof, preferably selected from ethylene-diamine, diethylene-triamine;

(b3) one or more polyester macrodiols having a molecular weight comprised between 500-6000 and a number of -OH groups per molecule equal to about 2;

(b4) a mixture of two or more compounds (b1), (b2) e (b3) as above defined, one or more of said compounds (b1), (b2), (b3), (b4) being optionally in admixture with :

(a2b) one or more polyester macropolyols as above defined,

the mixture forming the reactant (B) having an average hydroxyl functionality lower

than 3;

said (A)+(B) reaction product being obtained in the presence of water and/or physical or chemical blowing agent, and of a catalyst for the formation urethane and/or ureic groups.

2. Elastomer according to claim 1 wherein the polyesters of the components (a2a) and/or (a2b) and/or (b3) are selected from the group consisting of polyadipates, polycaprolactones or mixtures thereof.

3. Elastomer according to any one of the preceding claims wherein the aromatic and/or aliphatic diisocyanates (a1) are selected from the group consisting of 1-isocyanate-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl] benzene (4,4'-MDI), 2,4-diisocyanate-1-methyl-benzene (TDI), 2,6-diisocyanate-1-methyl-benzene, isocyanic acid 1,5-naphthylene ester (NDI), 1,6-diisocyanatehexane (HDI), 5-isocyanate-1-(isocyanatemethyl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexane (IPDI), 1-isocyanate-4-[(4-isocyanatecyclohexyl)methyl]cyclohexane (H12MDI), 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate (TODI), 1,4-diisocyanatecyclohexane.

4. Elastomer according to any one of the preceding claims wherein the polyester macrodiols (a2a) of reactant (A) and the polyester macrodiols (b3) of reactant (B) have a molecular weight comprised between 2000-5000, preferably comprised between 2000-4000.

5. Elastomer according to any one of the preceding claims wherein the macropolyols (a2b) have a molecular weight comprised between 1000-3500 when used in the reactant (A), and a molecular weight lower than 1000 when used in the reactant (B).

6. Elastomer according to any one of the preceding claims wherein the physical or chemical blowing agent is selected from the group consisting of nitrogen, carbon dioxide, air; or low-boiling liquids like hydrocarbons, hydrofluorocarbons or similar; or melting microspheres of plastic material which release air during the polyurethane formation reaction.

7. Elastomer according to any one of the preceding claims wherein the reactant (B) comprises also the macrodiols (b3) as defined in any one of the preceding claims.

8. Elastomer according to any one of the preceding claims wherein the reactant (A) also contains one or more conventional additives used for the elastomer polymers such as plasticizers, surface-active agents, stabilizing, lubricants, organic or inorganic fillers and the like.

9. Process for preparing the microcellular polyurethane or polyurethane-urea

foam elastomer as defined by any one of the preceding claims 1-8 comprising

- preparing the prepolymer (A) as defined by any one of the preceding claims, at a temperature of 50-100°C and in an inert atmosphere or under vacuum,
- mixing the prepolymer (A) with the reactant (B) as defined by any one of the preceding claims,
- casting the reaction mixture of (A) + (B) reactants in a closed mould which is under pressure (greater than atmospheric one) or atmospheric pressure, and keeping it in said conditions from 10 to 115 minutes, at a temperature comprised between 15°C and 115°C,
- optionally post-curing, in oven, at 30-100°C °C, for a time between 12 to 36 hours.

10. Prepolymer (A) as defined in any one of preceding claims 1- 9 having a –NCO free group content comprised between 2%-25% (% w/w), preferably between 4%-20%.

11. Manufactured articles in the form of pads and bumpers for railways and for transport in general, bumpers for cars and other vehicles, roller for the manufacturing of the paper, dampers, elastomeric conveyor belting, connections between moving parts and the like comprising the microcellular polyurethane or polyurethane-urea foam elastomer as defined in any one of the preceding claims 1-9.