

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 674**

51 Int. Cl.:
C08J 9/12 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06010160 .7**
96 Fecha de presentación: **17.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1726612**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2006**

54 Título: **Elastómeros de poliuretano microcelulares, flexibles de baja densidad soplados con dióxido de carbono**

30 Prioridad:
27.05.2005 US 139847

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2012

73 Titular/es:
**BAYER MATERIALSCIENCE LLC
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:
**Younes, Usama E.;
Baily, David M. y
Carpenter, Charles R.**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 378 674 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Elastómeros de poliuretano microcelulares, flexibles de baja densidad soplados con dióxido de carbono

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a elastómeros microcelulares, flexibles de baja densidad apropiados para la preparación de suelas de zapato moldeadas, interiores de zapato y medias suelas; a un componente reactivo a isocianatos útil para la producción de dichos elastómeros microcelulares; a un prepolímero con terminación de isocianato útil para la producción de dichos elastómeros microcelulares; y a un procedimiento para la producción de dichos elastómeros microcelulares a partir de dicho componente reactivo a isocianatos y/o prepolímero con terminación de isocianato en el que (1) se disuelve dióxido de carbono en uno o en ambos componentes de la
10 mezcla de reacción que forma poliuretano, en una cantidad suficiente hasta obtener una densidad de espuma para dicho componente o componentes de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 g/cm³ y (2) la cantidad de dióxido de carbono disuelto más dióxido de carbono generado durante la reacción de isocianato/agua es suficiente para producir una mezcla de reacción que forma poliuretano que presenta una densidad de crecimiento libre de aproximadamente 0,03 a 0,3 g/cm³.

15 Las suelas amortiguadoras para calzado, en particular para calzado atlético, generalmente se preparan a partir de espumas microcelulares de EVA (acetato de etilvinilo). El procesado de dichas espumas no es directo ya que las espumas no presentan propiedades óptimas por si mismas. No obstante dichas espumas se continúan usando debido a su disponibilidad en el intervalo de muy baja densidad, es decir, de 0,1 g/cm³ a 0,35 g/cm³.

20 De manera general, los polímeros de poliuretano exhiben propiedades físicas que son superiores a las de los polímeros de EVA. No obstante, surgen múltiples dificultades cuando se intenta moldear elastómeros microcelulares de poliuretano a bajas densidades. Debido a la dureza requerida para el uso final, se precisan cantidades considerables de expansores de cadena de bajo peso molecular. En las espumas microcelulares sopladas en agua, los segmentos cortos de urea que se crean hacen que las formulaciones presenten una baja elaborabilidad, dando lugar por un lado a contracción y por otro, a división de las partes. Las propiedades físicas también se ven
25 deterioradas. Estos problemas han evitado el uso de elastómeros microcelulares de poliuretano de baja densidad (menores que 0,35 g/cm³), y más particularmente, de elastómeros microcelulares de poliuretano de muy baja densidad (menores que 0,30 g/cm³).

30 Una de las aplicaciones comercialmente más importantes de los elastómeros microcelulares de poliuretano es la producción de suelas para calzado. De manera general, estos elastómeros se producen a partir de un prepolímero con terminación de isocianato, un polioliol, un expansor de cadena, un agente de soplado y un tensioactivo. De manera general, las propiedades de estos elastómeros microcelulares se atribuyen al prepolímero específico usado para preparar el elastómero (Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.346.977 5.849.944).

35 La patente de EE.UU. 6.458.861 divulga elastómeros de poliuretano, microcelulares, flexibles, de baja densidad soplados con dióxido de carbono que presentan una estructura celular más uniforme y propiedades físicas mejoradas con respecto a los elastómeros celulares previamente conocidos. Estas mejoras se atribuyen a que el agente de soplado de dióxido de carbono se disuelve en uno o en ambos de los componentes de reacción que forman poliuretano. Cuando se incluye agua como segundo agente de soplado, la patente de EE.UU. 6.458.861 muestra que se debe usar agua en una cantidad que es menor que 50 % en peso de la cantidad total de agua necesaria para producir un elastómero microcelular soplado de todo-agua que presenta la misma densidad.

Sumario de la invención

40 De manera sorprendente, se ha descubierto que los elastómeros microcelulares, flexibles, de poliuretano y en particular de muy baja densidad se pueden preparar con una composición de agente de soplado que incluye menos CO₂ disuelto y, cantidades mayores de agua que las que cabría esperar previamente como apropiadas para preparar dichos elastómeros microcelulares. Se ha encontrado que las cantidades óptimas de CO₂ disuelto son las necesarias para generar una densidad de espuma de polioliol y/o de componente(s) de isocianato en la que CO₂ disuelto sea de 0,1 a 0,8 g/cm³, del modo más preferido de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,4 g/cc. Cuando se usa CO₂ disuelto junto con agua como agente de soplado para una mezcla de reacción que incluye un
45 componente reactivo a isocianatos que satisface los criterios especificados a continuación y/o un prepolímero con terminación de isocianato que satisface los criterios especificados a continuación, la cantidad de CO₂ disuelto más CO₂ generado por medio de la reacción de isocianato/agua debería ser suficiente para producir una mezcla de reacción que forma poliuretano que presenta una densidad de crecimiento libre de 0,03 a 0,3 g/cm³. Los poliuretanos producidos de acuerdo con la presente invención exhiben propiedades mecánicas, que incluyen dureza relativamente elevada a baja densidad, lo que les convierte en apropiados para su uso en componentes de suelas para calzado.

Descripción detallada de la invención

55 La presente invención se refiere a elastómeros de poliuretano microcelulares flexibles que presentan densidades menores o iguales que 0,3 g/cm³. Estos elastómeros microcelulares son elastoméricos, o "de tipo caucho" y no

deben confundirse con las espumas celulares rígidas y semi-rígidas producidos por medio de un procedimiento RIM de alta presión (moldeo por inyección de reacción), usado comúnmente para la producción de partes para coches tales como guardabarros, parachoques y salpicaderos. Los elastómeros de poliuretano flexibles microcelulares de la presente invención no deben confundirse con las espumas de poliuretano flexibles celulares convencionales. Las espumas de poliuretano flexibles celulares convencionales presentan una estructura celular basta que resulta claramente visible por medio de inspección a simple vista, mientras que los elastómeros microcelulares presenta células excepcionalmente pequeñas (es decir, con un tamaño medio celular por debajo de 200 μm , y generalmente por debajo de 100 μm). Con frecuencia, se puede observar el carácter microcelular de los elastómeros de la presente invención únicamente como "textura" añadida a la parte de poliuretano microcelular, a menos que se examine la parte al microscopio. A diferencia de los elastómeros microcelulares, las espumas de poliuretano convencionales se preparan de forma rutinaria a densidades por debajo de 2 libras/pie³ (0,17 g/cm³) debido a su elevado tamaño celular.

La presente invención también se refiere a un componente reactivo a isocianatos que resulta particularmente útil en la producción de poliuretanos microcelulares de la presente invención.

La presente invención también se refiere a un prepolímero con terminación de isocianato que resulta particularmente útil para la producción de poliuretanos microcelulares de la presente invención.

La presente invención también va destinada a un procedimiento para la producción de poliuretanos microcelulares, en particular, poliuretanos microcelulares moldeados, en el que se disuelve dióxido de carbono en el componente reactivo a isocianatos de la presente invención y/o el prepolímero con terminación de isocianato de la presente invención en una cantidad tal que la densidad de espuma de(de los) componente(s) en el(los) que se disuelve CO₂ es de 0,1 a 0,8 g/cm³ y la cantidad total de CO₂ en la mezcla de reacción que forma poliuretano (es decir, la cantidad total disuelta de CO₂ más cualquier CO₂ generado por medio de la reacción de isocianato con agua) es tal que la mezcla que forma espuma presenta una densidad de crecimiento libre de 0,03 g/cm³ a 0,3 g/cm³.

Según se usa en el presente documento, el término "poliuretano" significa un polímero con una estructura que contiene de forma predominante engarces de uretano (-NH-CO-O-) entre la unidades repetidas, que puede incluir también cantidades menores (es decir, menos que 5 %) de alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolinilo, isocianurato, uretdiona, urea y otros engarces además de los engarces de uretano.

Los poliuretanos microcelulares de poliuretano se preparan por medio de reacción de un componente de isocianato y un componente reactivo a isocianatos. Además, pueden estar presentes varios aditivos y adyuvantes de procesado tales como tensioactivos, catalizadores, estabilizadores, pigmentos, cargas, etc. Los aditivos apropiados y los adyuvantes de procesado se conocen bien por parte de los expertos en la técnica de los elastómeros de poliuretano microcelulares flexibles. También debe estar presente un agente de soplado. No obstante, los agentes de soplado de CFC usados durante muchos años han sido suplantados, y actualmente el agua se ha convertido en el principal agente de soplado para dichas espumas. No obstante, en la presente invención, se usan tanto agua como dióxido de carbono disuelto como agentes de soplado.

De manera general, el componente de isocianato del "sistema" o "formulación" de elastómero microcelular comprende, en su mayor parte, un prepolímero con terminación de isocianato. Dichos prepolímeros se conocen bien, y se pueden preparar por medio de una reacción catalizada o no catalizada de un exceso estequiométrico de al menos un di- o poliisocianato con un poliol. Ejemplos de isocianatos que se encuentran fácilmente disponibles y que se usan con frecuencia para producir dichos prepolímeros incluyen diisocianato de tolueno (TDI), en particular, diisocianato de 2,4-tolueno (2,4-TDI), diisocianato de difenilo y metileno (MDI), en particular, diisocianato de difenilo y 4,4'-metileno (4,4'-MDI), MDI polimérico y MDI modificado. También se pueden usar cualesquiera otros isocianatos conocidos, incluyendo mezclas de isocianatos.

El componente de poliol usado para preparar el(los) prepolímero(s) de manera ordinaria presenta una funcionalidad entre 2,0 y 4,0, pero también pueden usarse componentes de poliol que presentan funcionalidades mayores que 4,0 o menores que 2,0. El contenido de isocianato del prepolímero (expresado con porcentajes en peso de grupos de isocianato, o "% de NCO") puede variar de 5 % a 30 %, pero preferentemente se encuentra dentro del intervalo de 15 % a 25 %. El contenido de isocianato de los prepolímeros usados para aplicaciones de suela para calzado se encuentra, del modo más preferido, dentro del intervalo de 18 a 22 %.

El componente de isocianato usado en la práctica de la presente invención puede incluir: (1) un prepolímero sencillo; o (2) una mezcla de prepolímeros; o (3) una combinación de prepolímero con un isocianato o un isocianato modificado. Isocianatos o isocianatos modificados que pueden estar presentes en el componente de isocianato de la presente invención incluyen isocianatos "monoméricos" tales como cualquiera de los isómeros TDI y mezclas isoméricas, cualquiera de los isómeros MDI y mezclas isoméricas, MDI polimérico y/o isocianatos modificados que incluyen grupos tales como uretano, urea, alofanato y, en particular, grupos carbodiimida. Dichos isocianatos resultan bien conocidos y se pueden usar de manera individual o en forma de mezclas. Se pueden usar isocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona, pero no resultan preferidos. También se pueden usar mezclas de prepolímeros e isocianatos "monoméricos". El contenido total de isocianato del componente de isocianato cuando ese componente de isocianato está formado por (a) una mezcla de al menos un prepolímero y al menos un

isocianato monomérico o (b) únicamente isocianato(s) monomérico(s) puede ser mayor que 25 %.

En la preparación del prepolímero a incluir en el componente de isocianato, se puede usar cualquiera de los materiales conocidos con funcionalidad hidroxilo. Preferentemente, se usan poli(poliol de éter), poli(poliol de éster), poli(poliol híbrido de éter-éster) y sus mezclas y sus combinaciones. De manera general, la funcionalidad hidroxilo del(de los) material(es) con funcionalidad hidroxilo usado(s) para producir dicho prepolímero puede variar de 1,2 a 8, preferentemente de 2 a 4, del modo más preferido de 2 a 3, aunque se pueden usar funcionalidades mayores, preferentemente en menores cantidades. En algunas ocasiones, las mezclas de poliols de funcionalidad menor y mayor resultan ventajosas. Según se expresa en el presente documento, la funcionalidad es la funcionalidad teórica basada en el número de hidrógenos activos en las moléculas iniciadoras a partir de las cuales se prepara(n) el(los) material(es) con funcionalidad de hidroxilo (preferentemente, poli(poliol de éter, éster o híbrido de éter-éster)). Es decir, para cualquier poliol dado, la funcionalidad teórica es un número total. Las mezclas de dichos poliols, por ejemplo, poliols producidos a partir de una mezcla de moléculas de iniciador di- y tri-funcionales puede dar lugar a una funcionalidad teórica que se encuentra entre las funcionalidades de los iniciadores. Por ejemplo, un poliol producido a partir de una mezcla equimolar de etilenglicol y glicerina presenta una funcionalidad teórica de 2,5.

La funcionalidad teórica se debe distinguir de la funcionalidad medida actual que, en el caso de poli(poliol de éter), es siempre menor que la teórica, debido a las reacciones secundarias que tienen lugar durante la polioxiálquilación. Por ejemplo, un poli(diol de éter) de peso molecular de 3000 Dalton (Da) presenta una funcionalidad de 2. Si se prepara de forma convencional por medio de una oxialquilación catalizada por una base, la funcionalidad actual puede ser de 1,6, mientras que si se prepara usando técnicas de polioxiálquilación de baja insaturación, la funcionalidad actual puede variar de 1,85 a aproximadamente 1,97.

Los prepolímeros con terminación de isocianato particularmente preferidos útiles para producir poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención presentan un contenido de NCO de 5 a 30 %, preferentemente de 15 a 25 %, y son el producto de reacción de (1) un diisocianato y/o poliisocianato con (2) un poliol que presenta una funcionalidad de grupo hidroxilo de 1,2 a 8 y un peso molecular medio expresado en número menor que 3.000 Da y de manera opcional, (3) un expansor de cadena. Preferentemente, los poliols que se usan para producir estos prepolímeros incluyen poli(poliol de éter) que presentan un contenido de óxido de etileno de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 % y mezclas de uno o más dioles con uno o más trioles. A continuación se proporcionan ejemplos específicos de dichos poliols. Preferentemente, el diisocianato o poliisocianato usado para preparar estos prepolímeros es un diisocianato de difenilmetano ("MDI") o un MDI polimérico. Expansores de cadena apropiados para la producción de estos prepolímeros incluyen glicoles, en particular, dipropilenglicol.

Cuando se usa un prepolímero con terminación de isocianato que es el producto de reacción de un diisocianato o un poliisocianato, un poliol que presenta una funcionalidad de grupo hidroxilo de 1,2 a 8 y un peso molecular medio expresado en número menor que 3.000 para producir un poliuretano microcelular de acuerdo con la presente invención, se pueden usar cualesquiera de los compuestos reactivos de isocianato conocidos para producir los elastómeros de poliuretano microcelulares de acuerdo con la presente invención. Ejemplos de dichos compuestos reactivos de isocianato incluyen poli(poliol de éter), poli(poliol de éster) y poli(poliol híbrido de éter-éster). No obstante, es preferible usar el componente reactivo a isocianatos de la presente invención descrito con más detalle a continuación.

Mientras el componente reactivo a isocianatos de la presente invención puede incluir cualquier poliol que presente una funcionalidad de grupo hidroxilo de al menos 1,7 y un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 12.000 Da, preferentemente el componente reactivo a isocianatos usado para producir los poliuretanos microcelulares de la presente invención incluye: (a) al menos un poliol, preferentemente, al menos un poli(poliol de éter, éster o híbrido de éter-éster) que presenta una funcionalidad de aproximadamente 2 y un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 12.000, preferentemente de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 6.000; y (b) al menos un poliol, preferentemente, al menos un poli(poliol de éter, éster o híbrido de éter-éster) que presenta una funcionalidad de aproximadamente 3 y un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 12.000, preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 6.000. De manera adicional, se pueden usar, de manera opcional, los poliols producidos a partir de iniciadores funcionales mixtos que presentan pesos moleculares de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 12.000, preferentemente de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 6.000 y funcionalidades de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 8, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4. Los poli(poliol de éter) son particularmente preferidos para la práctica de la presente invención. También se pueden incluir cualesquiera otros materiales reactivos de isocianato conocidos en el componente de poliols además del poliol difuncional necesario y del poliol trifuncional.

Cuando se usa el componente reactivo a isocianatos preferido de la presente invención para producir el poliuretano microcelular, se pueden usar cualesquiera de los diisocianatos y/o poliisocianatos conocidos. No obstante, es preferible, que el isocianato sea un prepolímero con terminación de isocianato como los descritos anteriormente y que son particularmente ventajosos para la práctica de la presente invención.

Se puede incluir cualquier material que contenga dos o más grupos hidroxilo y que presente un peso molecular de al menos aproximadamente 1.000 en el componente reactivo a isocianatos usado en la práctica de la presente invención. Dichos materiales incluyen polioles tales como poli(polioles de éster), poli(polioles de éter), poli(polioles híbridos de éter-éster), poli(hidroxicarbonatos), poli(hidroxiacetatos), poli(hidroxiacrilatos), poli(hidroxiimidatos de poliéster) y poli(hidroxi polioéteres). Se prefieren poli(polioles de éster), poli(polioles de éter) y poli(hidroxicarbonatos).

Poli(polioles de éster) apropiados incluyen los productos de reacción de poli(alcoholes hídricos) (preferentemente alcoholes dihídricos a los cuales se pueden añadir alcoholes trihídricos) y poli(ácidos carboxílicos básicos) (preferentemente dibásicos). Además de estos poli(ácidos carboxílicos), también se pueden usar los correspondientes anhídridos de ácido carboxílico o poli(ésteres de ácido carboxílico) o alcoholes inferiores o sus mezclas para preparar los poli(polioles de éster) útiles en la práctica de la presente invención. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o insaturados. Ejemplos de poli(ácidos carboxílicos) apropiados incluyen: ácido glucínico; ácido succínico; ácido adipico; ácido subérico; ácido azelaico; ácido sebácico; ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido trimellítico; anhídrido de ácido ftálico; anhídrido de ácido tetrahidroftálico; anhídrido de ácido hexahidroftálico; anhídrido de ácido tetracloroftálico; anhídrido de ácido endometilen tetrahidroftálico; anhídrido de ácido glutárico; ácido maleico; anhídrido de ácido maleico; ácido fumárico; ácidos grasos diméricos y triméricos tales como ácido oleico, que se puede mezclar con ácidos grasos monoméricos; tereftalatos de dimetilo y tereftalato de bis-glicol. Poli(alcoholes hídricos) apropiados incluyen: etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol; 1,3- y 1,4-butilenglicol; 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol; neopentilglicol; ciclohexanodimetanol; (1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano); 2-metil-1,3-propanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; trietilenglicol; tetraetilenglicol; polietilenglicol; dipropilenglicol; polipropilenglicol; dibutilenglicol y polibutilenglicol, glicerina y trimetilolpropano. Los poliésteres también pueden contener una parte de grupos terminales carboxilo. También se pueden usar poliésteres de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxil carboxílicos tales como ácido ω -hidroxicaprónico.

Policarbonatos apropiados que contienen grupos hidroxilo incluyen los que se obtienen haciendo reaccionar dioles con fosgeno, un diarilcarbonato (por ejemplo, carbonato de difenilo) o carbonatos cíclicos (por ejemplo, carbonato de etileno o propileno). Ejemplos de dioles apropiados incluyen: 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; trietilenglicol; y tetraetilenglicol. También se pueden usar poli(carbonatos de éster) obtenidos haciendo reaccionar poliésteres y polilactonas (tales como los descritos anteriormente) con fosgeno, carbonatos de diarilo o carbonatos cíclicos en la práctica de la presente invención.

Los poli(polioles de éter) que resultan apropiados para su uso en la práctica de la presente invención incluyen los obtenidos de cualquier forma haciendo reaccionar uno o más compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivo con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, epiclorhidrina y mezclas de estos óxidos de alquileo. Compuestos de partida apropiados que contienen átomos de hidrógeno reactivo incluyen poli(alcoholes hídricos) (descritos anteriormente como apropiados para la preparación de poli(polioles de éster)); agua; metanol; etanol; 1,2,6-hexanotriol; 1,2,4-butanotriol; trimetilol etano; pentaeritritol; manitol; sorbitol; metil glucósido; sacarosa; fenol; isononil fenol; resorcinol; hidroquinona y 1,1,1- o 1,1,2-tris-(hidroxifenil)-etano.

Preferentemente, el diol y triol presentes en el componente reactivo a isocianatos preferido para producir los poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención se encuentran presentes en ese componente reactivo a isocianatos en una cantidad tal que la proporción en peso (basado en el peso total de diol más triol) de diol con respecto a triol es preferentemente de aproximadamente 60-100 % en peso de diol con respecto a aproximadamente 10-40 % en peso de triol, del modo más preferido de aproximadamente 80-90 % en peso de diol con respecto a aproximadamente 10-20 % en peso de triol.

También se pueden incluir otros poli(polioles de éter y/o éster) que no son dioles o trioles del tipo que se requiere en la práctica de las realizaciones preferidas de la presente invención, tal como los que presentan funcionalidades mayores que 3 o un peso molecular menor que 1.00 o mayor que 12.000, en la mezcla de reacción de la presente invención en cantidades menores, es decir, una cantidad que sea menor que 30 % en peso del peso total del componente reactivo a isocianatos, preferentemente menos que 20 %. Cuando se incluyen dichos materiales opcionales en el componente reactivo a isocianatos, puede ser necesario ajustar la proporción de diol con respecto a triol con el fin de mantener la densidad de reticulación apropiada del poliuretano. Dichos ajustes son conocidos por los expertos en la técnica y el alcance en el cual debe ajustarse la proporción de diol con respecto a triol se puede determinar de acuerdo con técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

De manera general, el componente de isocianato reactivo de la presente invención incluye un expansor de cadena, un tensioactivo y un catalizador. Típicamente, cualquier expansor de cadena incluido en el componente reactivo a isocianatos presenta una funcionalidad de aproximadamente 2 y un peso molecular no mayor que 300 Da. Expansores de cadena apropiados incluyen: etilenglicol; 1,2- y 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; dipropilenglicol; neopentilglicol; y 2-metil-1,3-propanodiol. Debido a que el expansor de cadena se usa en una cantidad relativamente pequeña, generalmente no resulta necesario ajustar la proporción de diol con respecto a triol del componente reactivo a isocianatos. Se conocen tensioactivos apropiados y catalizadores por parte de los expertos en la técnica y se comentan a continuación.

El peso medio equivalente total del componente de polioliol, sin considerar los expansores de cadena o cualesquier otros aditivos o adyuvantes de procesado que presentan grupos reactivos de isocianato, generalmente se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 1.000 Dalton a aproximadamente 12.000 Da, preferentemente de 1.000 a 3.000, más preferentemente de aproximadamente 1.500 Da a aproximadamente 2.000 Da. No obstante, también resulta útiles poli(poliolios de éter) de peso equivalente más elevado. De manera general, la funcionalidad teórica media se encuentra entre 1,5 y 5, más preferentemente entre 2 y 3.

Además, de los poli(poliolios de éter y éster) y de los poli(poliolios híbridos de éter-éster), también se pueden usar "polioliolios poliméricos", y preferentemente se incluyen en el componente reactivo a isocianatos. Los polioliolios poliméricos son polioliolios que contienen partículas poliméricas dispersas. Mientras que numerosos polioliolios poliméricos con teóricamente posibles, y una variedad se encuentra comercialmente disponible, los polioliolios poliméricos más preferidos son los que se preparan por medio de polimerización in situ de moléculas insaturadas en un polioliol de base, con frecuencia con la ayuda de un polioliol "macromérico" insaturado. Los monómeros insaturados son, de la manera más común, acrilonitrilo y estireno, y preferentemente las partículas copoliméricas de acrilonitrilo/estireno se dispersan de forma estable en cantidades de 10 a 60 % en peso, basado en el peso total de polioliol polimérico, más preferentemente de 20 a 50 % y del modo más preferido de 30 a 45 %. Dichos polioliolios poliméricos se encuentran comercialmente disponibles. Por ejemplo, el polioliol polimérico ARCOL® E850 que contiene 43 % de sólidos de poli(acrilonitrilo/poliestireno) se encuentra disponible en Bayer Material Science. Los polioliolios poliméricos en los que se dispersan partículas de urea tales como el polioliol Multranol 9151, que también se encuentran disponible comercialmente en Bayer Material Science, resultan particularmente apropiados para el uso en el componente reactivo a isocianatos de la presente invención. Cuando se incluyen en el componente reactivo a isocianatos, el polioliol polimérico se trata como un triol para los fines de calcular la proporción de diol/triol.

En los casos en los que se incluye un polioliol polimérico en el componente reactivo a isocianatos, es posible que no sea necesario ningún expansor de cadena y que sea posible omitir el expansor de cadena del componente reactivo a isocianatos. Si se usa, de manera general el polioliol polimérico se incluye en el componente reactivo a isocianatos en una cantidad de menos que 20 % en peso (basado en el peso total de elastómero microcelular). No obstante, se pueden usar niveles más elevados de polioliol polimérico sin que se produzca ningún efecto adverso sobre las propiedades del producto.

Los poliuretanos microcelulares soplados con CO₂ preparados de acuerdo con la presente invención con polioliolios de baja (es decir, menos que 0,20 meq/g) o ultra-baja (es decir, menos que 0,010 meq/g) insaturación exhiben una elevada dureza a densidades muy bajas. Los polioliolios de ultra-baja insaturación se encuentran disponibles con los nombres comerciales de poli(poliolios de éter) Accuflex® y Acclaim® de Bayer Material Science. Típicamente, los polioliolios de Bayer presentan niveles de insaturación dentro del intervalo de 0,002 meq/g a 0,007 meq/g.

Según se usa en el presente documento, "dureza elevada" significa una dureza relativamente elevada en comparación con el elastómero microcelular soplado de forma convencional (soplado con CFC) de densidad similar. Mientras que los elastómeros de muy baja densidad presentan dureza relativa elevada, estos elastómeros presentan valores de dureza que son considerablemente más bajos que la de sus análogos soplados con agua. La dureza de los elastómeros soplados con agua, en particular a baja densidad, da lugar a elastómeros microcelulares inapropiados para aplicaciones de suelas para calzado.

El intervalo de dureza de los elastómeros microcelulares de la presente invención es apropiado para el uso en suelas para calzado, en particular para aplicaciones de medias suelas. Preferentemente, la dureza es de al menos 40 (Asker C) cuando la densidad de la parte es de aproximadamente 0,22 g/cm³ o menos, y de al menos 50 (Asker C) a densidades de 0,3 g/cm³ o menos. Preferentemente, para aplicaciones de medias suelas, se evitan espumas de alta dureza, por ejemplo, las que presentan una dureza de 75 o más en la escala Asker C.

Los aditivos que se pueden añadir a las formulaciones de elastómero microcelular son conocidos por los expertos en la técnica e incluyen tensioactivos, cargas, colorantes, pigmentos, estabilizadores de luz UV, estabilizadores oxidativos, catalizadores y similares.

De manera general se usa un tensioactivo apropiado para mantener la estabilidad de las células excepcionalmente finas. Ejemplos de tensioactivos apropiados comercialmente disponibles incluyen Dabco® SC5980, un tensioactivo de silicona disponibles en AirProducts Co.; Dabco DC-5258, un tensioactivo de silicona disponibles en Air Products Co.; Dabco DC-5982, un poli(polisiloxano de éter) modificado disponible en Air Products Co; NIAX L-5614, un tensioactivo de silicona disponible en GE Silicones; SH-6400, un compuesto de silicona con modificación de poliéter que se encuentra comercialmente disponible en Toray Silicone Company, Ltd; Tegostab B8870, un tensioactivo que se encuentra disponible comercialmente en Goldschmidt; Tegostab B8905, un poli(polisiloxano de éter) modificado que se encuentra disponible comercialmente en Goldschmidt; Tegostab B8315, un poli(polisiloxano de éter) modificado que se encuentra disponible comercialmente en Goldschmidt; e Irgastab PUR 68, una mezcla de ésteres y benzofuranona que se encuentra disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals Corporation. También resultarían apropiados cualesquiera de los otros tensioactivos conocidos por los expertos en la técnica.

Cargas apropiadas incluyen: sílice pirógena o precipitada, polvo de cuarzo, tierras diatomeas, carbonato de calcio precipitado o molido, alúmina trihidratada y dióxido de titanio.

Se puede usar cualquiera de los catalizadores de poliuretano convencionales (es decir, catalizadores que favorecen la reacción de isocianato y poliol) y catalizadores que catalizan la reacción de isocianato/agua. Ejemplos de catalizadores de poliuretano apropiados incluyen los diferentes catalizadores de estaño, en particular octoato de estaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño, y dimercaptida de dimetilestaño, catalizadores de bismuto tales como nitrato de bismuto; y catalizadores de amina terciaria tales como trietilen diamina. De manera general, estos catalizadores de poliuretano se incluyen en el componente reactivo a isocianatos en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 partes en peso, basado en el peso total de los polioles en el componente reactivo a isocianatos.

Ejemplos de catalizadores apropiados de la reacción isocianato/agua incluyen bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol que se encuentra comercialmente disponible en GE Silicones con el nombre de Nixax A1. De manera general, estos catalizadores de agua/isocianato se incluyen en el componente reactivo a isocianatos en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 parte en peso, basado en 100 partes en peso de poliol. Es preferible usar un catalizador capaz de catalizar tanto la reacción de uretano como la reacción de isocianato/agua ya que, de este modo, únicamente se necesita un catalizador. Trietilen diamina es un ejemplo de catalizador que cataliza tanto la reacción de uretano como la reacción de isocianato/agua, que incluye un catalizador capaz de favorecer tanto la formación de poliuretano como las reacciones de agua/isocianato y que generalmente se incluye en el componente reactivo a isocianatos en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 partes en peso, basado en el peso total de poliol.

De manera general, las formulaciones de elastómero reactivo se formulan con índices de isocianato de aproximadamente 90 a aproximadamente 120, preferentemente de aproximadamente 95 a aproximadamente 105, y del modo más preferido de aproximadamente 100.

Los elastómeros microcelulares de la presente invención se someten a soplado con dióxido de carbono. Una parte de ese dióxido de carbono se encuentra en forma de gas que se disuelve como gas bajo presión en el interior de al menos uno de isocianato o componentes reactivos de isocianato. El dióxido de carbono gaseoso se puede disolver en cualquiera o en ambos de isocianato o componentes reactivos de isocianato. Preferentemente, se disuelve en el componente reactivo a isocianatos. El resto de dióxido de carbono se genera por medio de la reacción del agua presente en el componente reactivo a isocianatos con el isocianato durante la reacción de formación de poliuretano. De manera general, la cantidad de gas de dióxido de carbono disuelto en uno o en ambos de los componentes de reacción es una cantidad suficiente para generar una densidad de espuma de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 g/cm³, preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,4 g/cm³. La cantidad de agua incluida en el componente reactivo a isocianatos es la que resulta necesaria para generar suficiente dióxido de carbono para complementar el dióxido de carbono disuelto, de manera que la densidad de crecimiento libre de la mezcla que forma la espuma sea de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,3 g/cm³, preferentemente de aproximadamente 0,09 a aproximadamente 0,2 g/cm³. La densidad de crecimiento libre es de aproximadamente la mitad de la densidad del producto de poliuretano microcelular flexible.

Por ejemplo, si se desea que la densidad del producto de poliuretano microcelular flexible sea de 0,2 g/cm³, la densidad de crecimiento libre de la mezcla de reacción que forma poliuretano debería ser de aproximadamente 0,1 g/cm³.

Si hay demasiada agua presente o añadida sobre el componente reactivo a isocianatos, aumenta el número de engarces de urea en el producto y se reduce la propiedad de fatiga por flexión de Ross. Por ejemplo, la adición de 1,3 % de agua a la mezcla de reacción que forma poliuretano produce un elastómero que presenta una flexión de Ross en frío de aproximadamente 70.000 ciclos, mientras que la adición de únicamente 1,1 % de agua a la mezcla de reacción producen un elastómero que presenta un flexión de Ross en frío mayor que 100.000 ciclos.

El dióxido de carbono a disolver en el (los) componente (s) de reacción se introduce a presión módica en los respectivos tanques de almacenamiento de componente del equipamiento de espuma, y con el tiempo suficiente para la disolución con el alcance necesario. Se puede medir la cantidad disuelta por medio de cualquier técnica apropiada, incluyendo tasas relativas de difusión a través de un detector de membrana. La cantidad disuelta puede variar de 0,2 g/l a 4 g/l, preferentemente de 0,5 g/l a 2 g/l y más preferentemente de 0,7 g/l a aproximadamente 1,2 g/l. Cuanto mayor es la cantidad de CO₂, menor es la densidad de componentes. De manera conveniente, se puede introducir el dióxido de carbono en el tanque de almacenamiento a un presión de 50 libras/pulgada², durante el tiempo suficiente para disolver la cantidad deseada de dióxido de carbono. A menos que se especifique lo contrario, la cantidad de CO₂ disuelto es la concentración media en g/l basada en las cantidades de isocianato y componente reactivo a isocianatos.

Mientras que es posible utilizar cualesquiera de otros agentes de soplado conocidos tales como HFC, HCFC's e hidrocarburos tales como pentano, en pequeñas cantidades (por ejemplo menos que 20 % de la composición total de agente de soplado) el uso de estos agentes de soplado conocidos no resulta preferido.

El alcance de la presente invención también incluye la introducción de gases tales como aire y nitrógeno en el

recipiente o la cámara en la cual se va a llevar a cabo la reacción de formación de poliuretano. El uso de dichos gases resulta particularmente ventajoso para controlar la concentración de CO₂ en el espacio de cabecera.

5 Es posible combinar dos o más corrientes de reaccionantes, de manera general una corriente de componente reactivo a isocianatos y una corriente de isocianato, por medio de cualquier procedimiento apropiado para la preparación de elastómeros microcelulares, que incluyen homogeneización en una cabeza de mezcla de baja o alta presión. De manera ventajosa, se puede usar una máquina de moldeo para suelas de calzado de baja presión (es decir, Desma RGE 395). Cuando se pone en práctica la citada invención, resulta necesario que la corriente de componente reactivo a isocianatos y/o la corriente de componente de isocianato ya contengan CO₂ disuelto. La adición de CO₂ únicamente en la cabeza de mezcla o en el dispositivo de formación de espuma (por ejemplo, un dispositivo de mezcla de Oakes) no produce elastómeros microcelulares aceptables.

10 Los beneficios del procedimiento de la presente invención incluyen la posibilidad de reducir de manera considerable la cantidad de expansor de cadena cuando se producen elastómeros microcelulares de baja densidad, ampliando de este modo la ventana de procesado y disminuyendo las divisiones y la contracción. La dureza elevada al valor de muy baja densidad de los elastómeros microcelulares producidos de acuerdo con la presente invención se encuentra dentro del intervalo para su uso en componentes de suelas para calzado, mientras que las espumas microcelulares sometidas a soplado todo-en-agua presentan una dureza elevada que no resulta aceptable.

15 Habiendo descrito de manera general la presente invención, es posible obtener una comprensión adicional de la misma haciendo referencia a determinados ejemplos específicos que se proporcionan en el presente documento únicamente con fines de ilustración y que no se pretende que limiten al mismo.

20 Ejemplos

Los materiales usados en los Ejemplos fueron los siguientes:

- PPOL A: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,8 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL B: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,7 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL C: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 20 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL D: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,6 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL E: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,77 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL F: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,73 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL G: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,53 % producido haciendo reaccionar POLY K, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL H: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 20 % producido haciendo reaccionar POLY L, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL I: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,59 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol y disocianato de difenilmetano.
- PPOL J: Un prepolímero de poliéster que presenta un contenido de NCO de 18,9 % que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre comercial de Mondur 501.
- PPOL K: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,2 % producido haciendo reaccionar dipropilenglicol, POLY A y disocianato de difenilmetano.
- PPOL L: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 17,4 % producido haciendo reaccionar dipropilenglicol, POLY H y disocianato de difenilmetano.
- PPOL M: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 19,85 % producido haciendo reaccionar dipropilenglicol, POLY D y disocianato de difenilmetano.
- PPOL N: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 17,85 % producido haciendo reaccionar dipropilenglicol, POLY D y disocianato de difenilmetano.
- PPOL O: Un prepolímero con terminación de NCO que presenta un contenido de NCO de 18,0 % producido haciendo reaccionar dipropilenglicol, POLY D y disocianato de difenilmetano.
- PPOL P: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 17,3 % producido haciendo reaccionar 6 partes en peso de dipropilenglicol, 26,6 partes en peso de POLY M, 62 partes en peso de NCO A y 5,4 partes en peso de NCO B.
- PPOL Q: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 17,3 % producido haciendo reaccionar 6 partes en peso de dipropilenglicol, 25,3 partes en peso de POLY N, 63,2 partes en peso de NCO A y 5,5 partes en peso de NCO B.
- PPOL R: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 17,6 % producido haciendo reaccionar 6 partes en peso de dipropilenglicol, 26,7 partes en peso de POLY A, 61,9 partes en peso de NCO A y 5,4 partes en peso de NCO B.

ES 2 378 674 T3

- PPOL S: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 17,8 % producido haciendo reaccionar 6 partes en peso de dipropilenglicol, 25,7 partes en peso de POLY D, 62,9 partes en peso de NCO A y 5,5 partes en peso de NCO B.
- PPOL T: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 18 % producido haciendo reaccionar POLY A, dipropilenglicol, y disocianato de difenilmetano.
- PPOL U: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 15 % producido haciendo reaccionar POLY M y disocianato de difenilmetano.
- PPOL V: Un prepolímero con terminación NCO que presenta un contenido de NCO de 18 % producido haciendo reaccionar POLY O y disocianato de difenilmetano.
- POLY A: Un poli(dioliol de éter) con terminación de óxido de etileno que presenta un peso molecular de 4.000 Da y un número de OH de 28, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Acclaim 4220.
- POLY B: Un poli(triol de éter) con terminación de óxido de etileno que presenta un peso molecular de 6.000 Da y un número de hidroxilo de 28, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Acclaim 6320.
- POLY C: Un poli(dioliol de éter) con iniciación de óxido de propileno que presenta un peso molecular de 8.000 Da y un número de hidroxilo de 14, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Acclaim 8220.
- POLY D: Un poli(dioliol de éter) que presenta un peso molecular de 2.000 Da y un número de OH de 28, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Acclaim 2220.
- POLY E: Un triol con base de poli(óxido de propileno) modificado con óxido de etileno que presenta un peso molecular de 6.000 Da y un número de OH de 28, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Multranol 9139.
- POLY F: Un dioliol basado en polipropileno modificado con óxido de etileno que presenta un peso molecular de 4.000 Da y un número de OH de 28, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Multranol 9190.
- POLY G: Un poli(polioliol de éter) relleno de poliurea que se encuentra comercialmente disponible en Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Multranol 9159.
- POLY H: Un dioliol basado en poli(óxido de polipropileno) modificado con óxido de etileno que presenta un peso molecular de 4.000 Da y un número de OH de 28, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Multranol 9111.
- POLY I: Un polioliol polimérico que contiene 43 % en peso de poliacrilonitrilo/poliestireno como fase dispersa disponible en Bayer MaterialScience con el nombre de Arcol E850.
- POLY J: Un polioliol polimérico de poliéter basado en triol que presenta un número de OH de 27, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience LLC con el nombre de Arcol 34-28.
- POLY K: Un poliéter de EO/PO que presenta un número de OH de 80 designado como A 1205.
- POLY L: Un polioliol de poli(óxido de propileno)/óxido de etileno que presenta un número de hidroxilo de 28, disponible en Bayer MaterialScience con el nombre de Arcol Polyol 1027.
- POLY M: Un polioliol de dioliol basado en óxido de propileno que presenta un peso molecular de 4.000 Da y un número de OH de 28, que se encuentra disponible en Bayer MaterialScience con el nombre de Acclaim 4200.
- POLY N: Un poli(dioliol de éter) que presenta un número de OH de 56, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Acclaim 2200.
- POLY O: Un poli(dioliol de éter) que contiene óxido de etileno que presenta un peso molecular de 3.000 Da y un número de OH de 35, que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Acclaim Polyol 3205.
- BD: Butanodiol.
- EG: Etilenglicol.
- NCO A: Diisocianato de 4,4'-difenilmetano que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Mondur M.
- NCO B: Diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida que se encuentra disponible comercialmente en Bayer MaterialScience con el nombre de Mondur CD.
- CAT A: Una solución de 33 % de un catalizador de amina en etilenglicol que se encuentra disponible comercialmente en Air Products con el nombre de Dabco EG.
- CAT B: Amina heterocíclica en glicol, disponible en Air Products con el nombre de Dabco 1027.
- CAT C: Una dimercaptida de dioctilestaño que se encuentra disponible comercialmente en Witco Corporation con el nombre de Foamrez UL-32.
- CAT D: N,N-dimetil-4-morfolin etanamina que se encuentra disponible comercialmente en Air Products con el nombre de Dabco XDM.
- CAT E: Una dimercaptida de dioctilestaño que se encuentra disponible comercialmente en Crompton con el nombre de Fomrez UL32.
- CAT F: Dilaurilmercaptida de dibutilestaño que se encuentra disponible comercialmente en Air Products con el nombre de DABCO T120.
- CAT G: Pentametildietilentriamina que se encuentra disponible comercialmente en Air Products con el nombre de PolyCat 5.

- T 571: Un agente absorbedor de luz UV basado en benzotriazol que se encuentra disponible comercialmente en Ciba Geigy con el nombre de Tinuvin 571.
- T 765: Sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) que se encuentra disponible comercialmente en Ciba Geigy con el nombre de Tinuvin 765.
- T 101: Benzoato de 4-(((metilfenilamino)metilen)amino)etilo que se encuentra disponible comercialmente en Ciba Geigy con el nombre de Tinuvin 101.
- SURF A: Tensioactivo de silicona disponible en Air Products con el nombre de DABCO DC-5258.
- SURF B: Tensioactivo de silicona disponible en GE Silicone con el nombre de NIAX L-5614.
- SURF C: Un poli(polisiloxano de éter) modificado disponible en Air Products con el nombre de DABCO DC-5980.
- SURF D: Un compuesto de silicona modificado con poliéter que se encuentra disponible comercialmente en Toray Silicone Company, Ltd. con la designación de SH-8400.
- SURF E: Un poli(polisiloxano de éter) modificado disponible en Air Products con el nombre de DABCO DC-5982.
- SURF F: Un poli(polisiloxano de éter) modificado que se encuentra disponible comercialmente en Goldschmidt con el nombre de Tegostab B8870.
- SURF G: Una mezcla de ésteres y benzofuranona disponible en Ciba Specialty Chemicals Corporation con el nombre de IRGASTAB PUR68.
- SURF H: Un poli(polisiloxano de éter) modificado que se encuentra disponible comercialmente en Goldschmidt con el nombre de Tegostab B8905.
- SURF I: Un poli(polisiloxano de éter) modificado que se encuentra disponible comercialmente en Goldschmidt con el nombre de Tegostab B8315.

Procedimiento general

Se usó el siguiente procedimiento en cada uno de los Ejemplos proporcionados a continuación.

5 Se introdujo prepolímero en el tanque de isocianato de la máquina de moldeo de suelas para calzado a baja presión especificado en la(s) Tabla(s). Se introdujo el componente de polioliol en el tanque de polioliol, preparado con los componentes especificados en la(s) Tabla(s).

10 Se disolvió CO₂ en el componente de polioliol en la cantidad indicada en la(s) Tabla(s) bajo la presión que se indica en la(s) Tabla(s). Se combinaron el isocianato y el componente reactivo a isocianatos en la proporción de NCO/OH indicada en la(s) Tabla(s), al tiempo que se mantuvo cada uno de los tanques en 50 psi y 35 °C. Se sometió la mezcla a moldeo para dar lugar a suelas para calzado que presentaron la densidad de moldeo que se presenta en la(s) Tabla(s).

15 Se atribuye únicamente la densidad de la espuma que se presenta en las Tablas siguientes a CO₂ disuelto, y se mide tomando una muestra de la resina, permitiendo que se expanda por completo y posteriormente midiendo su densidad. Es importante notar en el presente documento que, a diferencia de la nucleación de aire que resulta común en las espumas de uretano, la espuma producida usando CO₂ disuelto es una espuma estable y no colapsa como en el caso de que se use aire.

Todas las cantidades de los materiales usados en los Ejemplos siguientes se proporcionan en partes en peso.

Ejemplos 1-6

20 Estos ejemplos ilustran elastómeros microcelulares preparados con diferentes cantidades relativas de diol y triol en el componente de polioliol.

Tabla 1

Ej.	1	2	3	4	5	6
POLY A	74,9	74,9	46,5	74,5	74,55	64,25
POLY B	25,1	25,1	53,5	25,5	25,45	5,5
POLY I	0	0	0	0	0	30,25
BD	23,77	23,77	10,72	0	8,46	30,25
EG	0	0	14,79	18,02	11,67	12,6
Agua	0	0	0	0	0	1,68
CAT A	0,45	0,45	0,2	0,2	0,2	0,4
CAT B	0,34	0,34	0,3	0,3	0,3	0,3

(Continuación)

Ej.	1	2	3	4	5	6
CAT C	0,23	0,23	0,01	0,01	0,01	0,02
SURF A	0,45	0,45	0	0	0	0
SURF B	0	0	0,4	0	0	0
SURF C	0	0	0	2,0	2,0	2,0
PPOL	A	A	B	C	C	D
NCO/OH	1,01	1,01	1,31	1,12	1,07	1,2
D-CO ₂ (g/l) ¹	1,27	1,60	---	---	---	---
Ej.	1	2	3	4	5	6
EX	1	2	---	---	---	---
FD (g/cm ³) ²	0,363	0,2	---	---	---	---
FRD (g/cm ³) ³	0,28	0,18	---	---	---	---
MD (g/cm ³) ⁴	0,45	0,22	---	---	---	---
Dureza ⁵	85	67	---	---	---	72
Desgarro C, kg/cm	19	9,8	---	---	---	---
Desgarro por división, kg/cm	7,0	2,6	---	---	---	---
Resiliencia, %	30	28	---	---	---	---
T.Str. (kg/cm ²) ⁶	26	10,5	---	---	---	---
% Estiramiento	130	88	---	---	---	---
¹ D-CO ₂ = CO ₂ disuelto en polioliol. ² FD = densidad de espuma del componente de polioliol. ³ FRD = % de densidad de crecimiento libre atribuible a agua + CO ₂ disuelto ⁴ MD = densidad de moldeo ⁵ Dureza = Dureza de Asker C ⁶ TStr = Resistencia al desgarro						

Ejemplos 7-9

- 5 Estos ejemplos ilustran el uso de componentes de polioliol que incluyen un diol que presenta un peso molecular más bajo que el diol usado en los Ejemplos 1-6 para producir poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención.

Tabla 2

Ej.	7	8	9
POLY C	42,6	44,3	45,31
POLY B	28,35	29,8	51,47
POLY D	0	2,84	3,22
POLY I	29,05	25,9	0
EG	14,14	9,9	13,57
Agua	1,0	1,34	1,54
CAT A	0,4	0,63	0,63
CAT B	0,3	0	0

(continuación)

CAT C	0,02	0	0
CAT D	0	0,3	0,3
SURF C	1,0	1,0	1,0
SURF D	0	0,4	0,4
PPOL	G	E	A
Ej.	7	8	9
EX	7	8	9
NCO:OH	1,14	0,95	1,2
D-CO ₂ (g/l) ¹	1,61	1,27	1,5
FD (g/cm ³) ²	0,189	0,363	0,246
FRD (g/cm ³) ³	0,110	0,116	0,099
MD (g/cm ³) ⁴	0,206	0,205	0,20
Dureza ⁵	76	60	61
Desgarro C, kg/cm	9,3	7,1	6,0
Desgarro por división, kg/cm	2,4	1,9	2,3
Resiliencia, %	21	28	29
T.Str. (kg/cm ²) ⁶	18,4	17,1	14,2
% Estiramiento	121	192	155
¹⁻⁶ Mismos significados que en la Tabla 1			

Ejemplos 10-11

Estos ejemplos ilustran el uso de dos componentes de polioli diferentes (cada uno de los cuales incluye un polioli polimérico) para producir poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención.

5

Tabla 3

Ej.	10	11
POLY M	44,0	0
POLY E	29,9	0
POLY B	0	29,78
POLY F	0	41,57
POLY I	26,1	25,86
EG	9,0	8,64
Agua	1,34	1,0
CAT A	1,26	0,4
CAT B	0,4	0,3
CAT D	0,4	0,4

(continuación)

SURF D	0,4	0,4
SURF E	1,0	1,0
PPOL	H	F
NCO:OH	0,97	0,96
D-CO ₂ (g/l) ¹	1,27	1,30
Ej.	10	11
FD (g/cm ³) ²	0,39	0,38
FRD ³	0,1	0,09
EX	10	11
MD (g/cm ³) ⁴	0,22	0,22
T Str (kg/cm ²) ⁶	17,9	20,7
% Estiramiento	189	205
Dureza ⁵	63	53
Desgarro C (kg/cm)	9,5	8,2
Desgarro por división (kg/cm)	2,2	1,6
Resiliencia, %	20	20
¹⁻⁶ Mismos significados que en la Tabla 1		

Ejemplos 12-15

Estos ejemplos ilustran el uso de componentes de polioli en los que el polímero se incluye para producir poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención.

5

Tabla 4

Ej.	12	13	14	15
POLY C	41,84	41,84	41,84	41,84
POLY B	29,63	29,63	29,63	29,63
POLY I	25,76	25,76	0	25,76
POLY D	2,77	2,77	2,77	2,77
POLY G	0	0	25,76	0
EG	8,63	8,68	8,68	8,63
Agua	1,33	1,33	1,33	1,33
CAT A	1,26	1,26	1,26	1,5
CAT B	0,4	0,4	0,4	1,2
CAT D	0,3	0,3	0,3	0,7
CAT E	1,06	1,06	1,06	1,06

(continuación)

CAT F	0,53	0,53	0,53	0,53
SURF D	0,4	0,4	0,4	0,4
SURF E	1,0	1,0	1,0	1,0
PPOL	I	J	J	K
NCO:OH	0,94	0,97	0,98	0,99
Ej.	12	13	14	15
EX	12	13	14	15
D-CO ₂ (g/l) ¹	1,2	1,02	1,02	---
FD (g/cm ³) ²	0,22	0,5	0,5	---
FRD (g/cm ³) ³	0,11	0,12	0,133	0,097
MD (g/cm ³) ⁴	0,22	0,22	0,22	0,22
Dureza ⁵	---	51	49	---
Desgarro C (kg/cm)	---	8,5	9,9	---
Desgarro por división (kg/cm)	---	1,9	2,0	---
Resiliencia, %	---	32	36	---
T Str (kg/cm ²) ⁶	---	10,4	8,9	---
% Estiramiento	---	206	229	---
¹⁻⁶ Mismos significados que en la Tabla 1				

Ejemplos 16-20

Estos ejemplos ilustran el uso de componentes de polioli en los que se usan diferentes dioles para producir poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención.

5

Tabla 5

Ej.	16	17	18	19	20
POLY H	70,61	0	0	0	0
POLY E	21,69	0	0	0	0
POLY I	7,7	7,7	25,76	0	0
POLY D	0	70,61	0	2,77	0
POLY B	0	21,69	29,63	29,63	21,69
POLY C	0	0	41,84	0	0
POLY A	0	0	0	41,84	0
POLY J	0	0	0	25	7,7
POLY F	0	0	0	76	70,61
EG	10,6	10,6	8,68	0	10,6

(continuación)

Agua	1,3	1,3	1,33	8,68	1,3
CAT A	2,93	3,53	1,26	1,33	2,33
CAT E	1,0	1,0	1,0	1,66	1,0
CAT F	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
CAT B	0	0	0,4	0,5	0
CAT D	0	0	0,3	0	0
EJ	16	17	18	19	20
EX	16	17	18	19	20
SURF G	0,27	0,27	0	0	0,27
SURF F	0,5	0,5	0	0,2	0,5
PPOL	L	M	N	N	O
NCO:OH	1,22	1,15	1,04	1,06	1,15
D-CO ₂ (g/l) ¹	1,25	1,5	1,1	1,1	1,16
FD (g/cm ³) ²	0,38	0,25	0,5	0,5	0,35
FRD (g/cm ³) ³	---	---	---	---	0,113
MD (g/cm ³) ⁴	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Dureza ⁵	53	54	61	64	---
Desgarro C (kg/cm)	8,5	---	7,6	---	---
Desgarro por división (kg/cm)	2,3	2,1	2	2,3	---
Diámetro de célula, micrómetros	---	---	10	---	---
Resiliencia, %	24	20	23	27	---
T Str (kg/cm ²) ⁶	13,5	---	11,7	---	---
% Estiramiento	219		120		
¹⁻⁶ Mismos significados que en la Tabla 1					

Ejemplos 21-24

Estos ejemplos ilustran el uso de diferentes prepolímeros para producir poliuretanos microcelulares de la presente invención

5

Tabla 6

Ej.	21	22	23	24
POLY D	60,3	60,3	60,3	60,3
POLYB	18,5	18,5	18,5	18,5
POLY I	6,6	6,6	6,6	6,6
EG	9,1	9,1	9,1	9,1

(continuación)

CAT A	2,5	2,5	2,5	2,5
SURF F	0,4	0,4	0,4	0,4
Agua	1,2	1,2	1,2	1,2
Estabilizador UV	1,5	1,5	1,5	1,5
PPOL	P	Q	R	S
NCO:OH	1,3	1,3	1,3	1,3
D-CO ₂ (g/l) ¹	1,35	1,34	1,32	1,47
Ej.	21	22	23	24
FD (g/cm ³) ²	0,34	0,34	0,32	0,31
FRD (g/cm ³) ³	0,12	0,123	0,113	0,102
MD (g/cm ³) ⁴	0,22	0,22	0,22	0,22
Dureza ⁵	51	49	50	56
Desgarro C (kg/cm)	8,3	8,3	8,8	8,1
Resiliencia, %	21	20	22	21
EX	21	22	23	24
Desgarro por división (kg/cm)	2,2	2,1	2,2	2,1
T Str (kg/cm ²) ⁶	16,3	17	17,5	19,2
% Estiramiento	251	250	228	233
¹⁻⁶ Mismos significados que en la Tabla 1				

Ejemplos 25-29

Estos ejemplos ilustran el uso de un componente de polioli que incluye un polioli de polímero para producir poliuretanos microcelulares de acuerdo con la presente invención.

5

Tabla 7

Ej.	25	26	27	28	29
POLY A	---	---	---	38,28	37,86
POLY C	36,45	36,45	36,58	---	---
POLY B	25,81	25,81	25,9	12,09	7,08
POLY I	22,44	22,44	22,52	33,58	32,81
POLYD	2,41	2,41	2,42	---	---
BD	---	---	---	15,11	17,88
EG	7,52	7,52	7,55	---	1,37
CAT A	2,2	2,2	1,1	0,34	0,43
CAT E	---	---	---	0,02	---

(continuación)

CAT F	---	---	---	---	0,09
CAT G	---	---	---	---	0,43
CAT B	0,35	0,35	0,35	0,25	---
CAT D	0,26	0,26	0,26	---	---
SURF D	---	0,30	---	0,34	0,78
SURF H	0,43	0,35	---	---	---
SURF I	---	---	0,43	---	---
SURF F	---	---	0,43	---	---
Ej.	25	26	27	28	29
EX	25	26	27	28	29
Agua	1,16	1,16	1,05	0	1,28
Estabilizador UV	1,4	1,4	1,4	---	---
PPOL	T	T	T	U	D
NCO:OH	1,13	1,13	1,01	1,102	1,57
D-CO ₂ (g/l) ¹	0,79	0,79	0,97	1,41	0,4
FRD (g/cm ³) ³	0,119	0,119	---	0,287	0,14
FD (g/cm ³) ²	0,6	0,6	0,5	0,267	0,8
MD (g/cm ³) ⁴	0,22	0,22	0,22	0,29	0,22
Dureza ⁵	---	---	---	---	60
¹⁻⁶ Mismos significados que en la Tabla 1					

Ejemplos 30-36

Los siguientes ejemplos ilustran poliuretanos microcelulares producidos a partir de un componente de polirol que no contiene agua añadida.

5

Tabla 8

Ej.	30	31	32	33	34	35	36
POLY D	61,12	61,12	61,12	61,12	61,12	61,12	61,12
POLY B	18,77	18,77	18,77	18,77	18,77	18,77	18,77
POLY I	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66	6,66
EG	9,18	9,18	9,18	9,18	9,18	9,18	9,18
CAT A	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54
SURF F	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
Agua	0	0	0	0	0	0	0
UV'	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
PPOL	T	T	T	T	T	T	T

(continuación)

Índice	99	99	99	99	99	99	99
NCO/OH	1	1	1	1	1	T	1
D-CO ₂ (g/l) ¹	0,1	0,96	1,27	1,37	1,43	1,51	1,57
FD (g/cm ³) ²	0,9	0,53	0,39	0,34	0,29	0,25	0,22
FRD (g/cm ³) ³	---	0,293	0,263	0,255	0,245	0,241	0,222
¹⁻³ Mismos significados que en la Tabla 1. UV' = Estabilizador UV							

REIVINDICACIONES

1. Un componente reactivo a isocianatos para la producción de un poliuretano celular de baja densidad que comprende:
- 5 a) un poliol que presenta una funcionalidad de grupo hidroxilo de al menos 1,7 y un peso molecular de 1.000 a 12.000 Da,
 b) un catalizador,
 c) un tensioactivo,
 d) de manera opcional, un agente de reticulación,
 e) agua, y
 10 f) dióxido de carbono disuelto
- en el que (1) el dióxido de carbono disuelto se encuentra presente en una cantidad suficiente para producir una densidad de espuma de componente reactivo a isocianatos de 0,1 a 0,8 g/cm³ y (2) la cantidad total de dióxido de carbono disuelto más cualquier dióxido de carbono generado durante la reacción de agua con el isocianato produce una mezcla de reacción que forma poliuretano que presenta una densidad de crecimiento libre de 0,03 a 0,3 g/cm³.
- 15 2. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que se usa más que un poliol como componente a).
3. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 2, en el que se usa una combinación de poliol difuncional y poliol trifuncional como componente a).
- 20 4. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 3, en el que el poliol difuncional se encuentra presente en una cantidad de al menos 60 % en peso, basado en el peso total de diol más triol.
5. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que el poliol presenta una funcionalidad de hidroxilo de 2 a 4.
6. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que está presente un agente de reticulación.
- 25 7. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que el poliol presenta una funcionalidad media de hidroxilo de 2,01 a 2,5 y está presente un agente de reticulación.
8. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que el poliol presenta un peso molecular de 1.500 a 6.000.
9. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que el poliol es una mezcla de poli(diol de éter) y poli(triol de éter).
- 30 10. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que el poliol es un poli(poliol de éter).
11. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que el poliol es un poli(poliol de éter) preparado a partir de iniciadores mixtos.
12. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que la cantidad total de dióxido de carbono disuelto es suficiente para producir un componente reactivo a isocianatos que presenta una densidad de espuma de 0,2 a 0,4 g/cm³.
- 35 13. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1 que además incluye un poliol polimérico.
14. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 14, en el que el poliol polimérico se incluye en una cantidad de hasta 50 partes en peso de poliol polimérico cada 100 partes en peso de componente reactivo a isocianatos.
- 40 15. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, que incluye hasta 30 % en peso, basado en el peso total de poliol, de un poliol que presenta una funcionalidad mayor que 3 pero menor o igual a 8.
16. El componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1, en el que se incluye al menos un poliol que presenta un nivel de insaturación por debajo de 0,020 meq/g.
- 45 17. Un producto generado haciendo reaccionar el componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1 a 16 con un diisocianato o un poliisocianato o un prepolímero con terminación de isocianato que presenta un contenido de NCO de 5 a 30 % que comprende un producto de reacción de:
- 50 a) un diisocianato y/o un poliisocianato con
 b) un poliol que presenta una funcionalidad de 1,2 a 8 y un peso molecular medio expresado en número de menos que 3.000 Da,
 c) y de manera opcional, un expansor de cadena.

18. Un producto moldeado de poliuretano que presenta una densidad menor o igual que $0,3 \text{ g/cm}^3$ que es un producto de reacción del componente reactivo a isocianatos de la reivindicación 1 a 16, que presenta una densidad de espuma de $0,2$ a $0,4 \text{ g/cm}^3$ y un poliisocianato, en presencia de dióxido de carbono suficiente para que la mezcla que forma poliuretano presente una densidad de crecimiento libre de $0,03$ a $0,3 \text{ g/cm}^3$.
- 5 19. El uso del componente reactivo a isocianatos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16 y del poliuretano de acuerdo con la reivindicación 18 para la producción de suelas para calzado.