

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 005**

51 Int. Cl.:
C08J 9/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05789829 .8**

96 Fecha de presentación: **08.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1786857**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Sistema de espuma de forro integral de poliuretano de baja densidad preparado usando microesferas expansibles y agua como agente de cosoplado**

30 Prioridad:
08.09.2004 WO PCT/IT2004/000486

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2012

73 Titular/es:
**Elachem S.r.l.
Corso Torino, 129
27029 Vigevano (PD), IT**

72 Inventor/es:
**BRUSA, Federico y
BRAMBILLASCA, Davide**

74 Agente/Representante:
Torner Lasalle, Elisabet

ES 2 380 005 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

Sistema de espuma de forro integral de poliuretano de baja densidad preparado usando microesferas expansibles y agua como agente de cosoplado.

5 El objeto de la presente invención es un sistema de poliuretano y un procedimiento para la producción de productos de calzado espumados de baja densidad con forro integral. Más particularmente, la invención se refiere a un sistema de poliuretano líquido reactivo que comprende prepolímero de isocianato, polioliol, aditivos, un agente de soplado y microesferas expansibles, a un procedimiento para la producción de productos espumados de muy baja densidad a partir de tal sistema por la reacción de polioliol e isocianato y a los productos de calzado espumados así obtenidos. Los productos se obtienen por colada o moldeo por inyección de una mezcla de los componentes del sistema en un molde en el que se produce la reacción. Los productos específicos son productos flexibles expandidos tales como suelas e entresuelas de zapatos.

15 Los sistemas de poliuretano, el procedimiento y los productos de la invención implican la reacción conocida de los componentes del sistema en un molde para obtener un producto espumado que tiene un forro integrado en el producto. Según una técnica conocida, cantidades predeterminadas de los dos componentes (polioliol + aditivos y prepolímero de isocianato) se alimentan a un cabezal de mezcla de una máquina de moldeo. Después de mezclar, los componentes se alimentan a un molde en el que se produce la reacción de polimerización; esto se realiza mediante colada o moldeo por inyección (por ejemplo RIM). Durante la reacción, el agente de soplado se expande y espuma la mezcla de polímero mientras que esta última es todavía viscosa; la espuma se convierte finalmente en un gel y entonces alcanza una consistencia adecuada para su retirada del molde.

20 Estos sistemas, es decir, el kit de partes que comprende polioliol + aditivos y prepolímero de isocianato, están disponibles comercialmente (y se denominan "sistemas poliuretánicos") de por ejemplo BCOMOF, Dow, Coim, Huntsman, Dong Sung y muchos otros productores.

25 El campo tratado anteriormente, es decir, el de sistemas reactivos líquidos, es por tanto drásticamente diferente del campo de poliuretanos termoplásticos, o TPU, en el que el polioliol e isocianato se hacen reaccionar en una prensa extrusora, sin el uso de un agente de soplado, para dar productos no expandidos tales como gránulos de elastómeros y resinas para recubrimientos y adhesivos. Los gránulos de TPU pueden extruirse o moldearse por inyección para obtener el producto final, que no es por tanto un producto espumado *per se* y requiere procesamiento adicional en presencia de un agente de soplado para proporcionar un producto espumado.

30 Las microesferas expansibles se conocen y han estado disponibles comercialmente durante al menos treinta años, consisten esencialmente en cápsulas de material termoplástico, con un agente de expansión en las mismas, tal como por ejemplo un hidrocarburo (por ejemplo isobutano líquido). Si se llevan a una temperatura suficientemente alta, las paredes termoplásticas de las microesferas se convierten en plástico y el agente de expansión se evapora, aumentando así el volumen de las microesferas. Un ejemplo de una patente referente a la producción de microesferas es el documento US-A-4108806; un ejemplo de un producto disponible comercialmente es el conocido como EXPANCEL (marca registrada por Akzo Nobel), del cual puede encontrarse una descripción detallada en el correspondiente sitio web www.expancel.com. En la presente solicitud, se hace referencia a microesferas expansibles sólo.

Se conoce el uso de microesferas expansibles con sistemas de poliuretano reactivos líquidos con el fin de reducir la densidad del producto acabado.

40 El documento US-A-5665785 (Urethane Technologies) se refiere a un método de expansión de composiciones poliméricas reactivas seleccionadas de poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos, poli(cloruros de vinilo) y otros, en el que se usa (en los ejemplos de poliuretano) aproximadamente el 5% en peso con respecto al polioliol de microesferas expansibles con el fin de obtener, a una temperatura de entre 80 y 130°C, un producto que tiene un forro integral bueno. Según la enseñanza de este documento, el uso de agentes de soplado volátiles da como resultado varios inconvenientes y el uso de agua como agente de soplado debe evitarse (col. 4); por consiguiente, los agentes de soplado se reemplazan por microesferas para dar productos expandidos. La densidad mínima obtenible (ejemplo 20) era de 0,39 g/ml para el producto moldeado (un neumático) y de 0,24 g/ml para la espuma de subida libre, es decir para el producto espumado obtenido al verter la mezcla de reacción en una cubeta.

50 El documento EP-A-1057841 da a conocer un sistema de poliuretano para producir almohadillas de pulido para pulir dispositivos semiconductores. En este sistema, pueden usarse tanto microesferas expandidas como expansibles con una pequeña cantidad de agua como agente de soplado adicional. El sistema comprende un compuesto de polímero diamina que va a hacerse reaccionar con un prepolímero de TDI. El documento no dice nada sobre la densidad del producto final, que requiere células abiertas en las que la pasta de pulido se aloja durante el pulido de la oblea de silicio.

55 El documento US-A-5.260.343 da a conocer una espuma de poliuretano de forro integral obtenida haciendo reaccionar poliisocianatos con polioliol y con aditivos, tales como catalizadores, alcoholes, iniciadores, estabilizadores, agentes tensioactivos, agentes de control de del soplado y la densidad (microesferas expansibles que contienen un hidrocarburo volátil y agua) adecuados. Polioliol adecuados son poliéteres. Se usa agua como agente de cosoplado y su cantidad usada varía en función de la densidad de espuma final deseada. La cantidad de agua sugerida es del 0,5% en peso del

peso total de los componentes distintos de isocianato, mientras que la cantidad de microesferas está limitada en el intervalo del 1,5-15% en peso del peso total de los componentes distintos de isocianato. La densidad de la espuma de poliuretano obtenida varía entre $0,33 \text{ g/cm}^3$ y $0,42 \text{ g/cm}^3$.

5 El documento DE-A-10248877, que es la técnica anterior más próxima, da a conocer un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano a partir de polioles, poliisocianatos, microesferas expansibles, agua y otros aditivos. Se mencionan poliéteres como polioles adecuados para obtener espuma de poliuretano de alta calidad. La cantidad de microesferas expansibles está comprendida dentro del intervalo del 1-8% en peso con respecto a la cantidad total de polioles y otros aditivos, mientras que la cantidad de agua debe estar en el intervalo del 0,1-0,3% en peso con respecto al peso total de polioles y otros aditivos. La espuma de poliuretano obtenida muestra densidades que oscilan entre $0,24 \text{ g/cm}^3$ y $0,311 \text{ g/cm}^3$. El documento EP-A-1308396 enseña a usar microesferas expansibles como único agente de expansión en composiciones de poliuretano para sellar elementos para tapas metálicas. Se menciona una densidad de 0,80 (subida libre, página 11).

15 Se han propuesto técnicas alternativas a las descritas anteriormente con el fin de obtener productos de espuma que tienen densidades de aproximadamente $0,30 \text{ g/cm}^3$. Por ejemplo, el documento US 2003/0015815 (Huntsman International) propone el uso de microesferas de poliuretano termoplástico (TPU) con la inyección de gas usando contrapresión.

20 El documento EP-A-1233037 (Huntsman International) da a conocer una composición de gránulos de TPU en la que los gránulos termoplásticos se mezclan en primer lugar con un agente de unión y con microesferas expansibles (opcionalmente puede añadirse un agente de expansión sólido); después del moldeo por inyección se obtiene un producto expansible. La densidad mínima obtenida es de $0,35 \text{ g/ml}$.

El documento US-B-6759443 (BCOMOF) proporciona el uso de PTFE con el fin de mejorar las características físicas de la espuma final, que, en el producto moldeado, puede ser de tan sólo $0,31 \text{ g/cm}^3$.

La técnica anteriormente mencionada tiene varios inconvenientes.

25 Los poliuretanos termoplásticos no son adecuados para obtener productos expandidos con una densidad de menos de $0,30 \text{ g/ml}$ y requieren máquinas de inyección costosas y caras.

30 Los sistemas reactivos líquidos conocidos no son adecuados para proporcionar productos de calzado expandidos con una densidad de producto de menos de $0,30$, o una densidad de subida libre de menos de $0,18$, sin perder las características físicas y mecánicas requeridas, por ejemplo buen forro, flexibilidad, resistencia al desgaste, elongación, desgarrar por separación, resistencia a la tracción y elasticidad que son críticas para suelas, entresuelas y productos de calzado en general. En otras palabras, no hay enseñanzas en la técnica anterior sobre cómo fabricar un producto de calzado con muy baja densidad (es decir, densidad específica de menos de $0,30 - 0,28 \text{ g/ml}$ para el producto moldeado) y buenas características.

Sumario de la invención.

35 Por este motivo, ha surgido la necesidad de proporcionar un sistema y un procedimiento para la producción de productos de calzado espumados de baja densidad con buenas características físicas. El objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriormente tratados y proporcionar un sistema reactivo de poliuretano que pueda dar productos moldeados espumados con densidades de menos de $0,30 \text{ g/cm}^3$ con un buen forro integral y buenas características de producto de espuma.

40 Este objeto se logra por medio de la presente invención, que se refiere a un sistema reactivo de poliuretano líquido según la reivindicación 1.

Preferiblemente, el intervalo de microesferas expansibles es del 1,5% al 20,0% y más preferiblemente entre el 2,0% y el 10,0%; el intervalo de cantidad de agua es preferiblemente el 0,75% al 3,5% y más preferiblemente del 1,0% al 2,5%.

La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de productos de calzado espumados con forro integral según la reivindicación 5.

45 Según la invención, el agente de expansión es agua. La cantidad de agua está preferiblemente dentro del intervalo del 0,75% al 3,0% y lo más preferiblemente del 1,0% al 2,5% en peso con respecto al peso de dicho polioliol, incluyendo aditivos.

50 Un objeto adicional de la invención es un producto de calzado de poliuretano expandido que tiene un forro integral tal como puede obtenerse mediante el método descrito anteriormente, caracterizado por tener una densidad de subida libre dentro del intervalo de $0,05$ a $0,22 \text{ g/ml}$ y/o una densidad de producto moldeado de $0,10$ a $0,28 \text{ g/ml}$.

La invención tiene ventajas drásticas con respecto a la técnica conocida.

- De hecho, se encontró sorprendentemente que el uso de microesferas permite un aumento significativo en la cantidad de agente de expansión normalmente usado, de modo que se obtiene un producto moldeado final que tenga un forro integral y una densidad de menos de 0,30, en particular de 0,20 o incluso de 0,16 y de tan sólo 0,10 g/ml. Además, se
- 5 mostró que los productos según la invención estaban dotados de propiedades mecánicas comparables a las características de productos de calzado conocidos que tenían densidades de aproximadamente 0,30 y a productos que tenían densidades incluso superiores.
- Al reducir tan drásticamente la densidad específica de un producto de calzado de una suela o una entresuela sin reducir las características mecánicas del producto, es posible obtener zapatos y sandalias muy ligeros y todavía dentro de los
- 10 parámetros técnicos requeridos para dichos productos.
- El hecho de que tales densidades puedan obtenerse usando sistemas de polioli/isocianato tradicionales y, sobre todo, usando plantas tradicionales, es particularmente ventajoso. En otras palabras, las bajas densidades según la presente invención se logran sin tener que modificar las plantas de moldeo que ya están en uso y sin tener que reemplazarlas por plantas más caras tales como el nuevo sistema de CO₂ de Bayer.
- 15 Tal como se mencionó anteriormente, a pesar de la densidad reducida, los productos espumados tales como las suelas u otros componentes de fabricación de calzado así obtenidos, no muestran sustancialmente encogimiento y tienen excelentes características mecánicas físicas y de forro (por ejemplo resistencia al desgaste, número de flexiones, elongación y similares) requeridas para su uso. Además, los productos de baja densidad según la invención tienen muy buena resistencia a la hidrólisis, es decir, sus características mecánicas permanecen sustancialmente inalteradas incluso tras hidrólisis (es decir, tratamiento con agua).
- 20 Breve descripción de los dibujos.
- La figura 1 es una representación gráfica de los intervalos de cantidades de microesferas y agente de expansión (agua) que pueden usarse según la invención y de las densidades de subida libre resultantes que pueden alcanzarse.
- La figura 2 muestra cuatro fotografías de puntos correspondientes en la superficie de una entresuela tradicional y de una entresuela según la invención.
- 25 Descripción de las realizaciones preferidas de la invención.
- Tal como se mencionó anteriormente, la formulación según la invención proporciona el uso de microesferas expansibles en un sistema polioli/isocianato con el fin de soportar la estructura espumada que se forma por un exceso de agente espumante e impedir que la estructura espumada se colapse antes de la polimerización. Para este fin, las microesferas expansibles se expanden al menos en parte durante la etapa de expansión del poliuretano.
- 30 Además de resinas "adípicas" de poliéster lineales y ramificadas, polioles adecuados son, por ejemplo resinas dicarboxílicas y resinas poliméricas con pesos moleculares dentro del intervalo de 1.500 a 3.000.
- La funcionalidad del polioli está preferiblemente dentro del intervalo de 2,0 a 2,3.
- Isocianatos adecuados son isocianatos a base de MDI en forma de prepolímero, es decir, los productos lineales o ramificados derivados de MDI. Preferiblemente se usa el denominado MDI de "calidad pura" (el 33,5% de NCO) o MDI
- 35 de "calidad modificada" (aproximadamente el 29% de NCO). Se prefieren prepolímeros de isocianato MDI ramificados puesto que dan los mejores resultados. El porcentaje NCO del prepolímero de isocianato está dentro del intervalo del 16% al 34% y la funcionalidad está dentro del intervalo de 2,0 a 2,05, preferiblemente de 2,02-2,04.
- La razón de prepolímero de isocianato con respecto a polioli (en peso) está dentro del intervalo de 160/100 a 90/100.
- 40 Los catalizadores y aditivos normalmente usados también están presentes. Más particularmente, la composición incluirá normalmente agentes de extensión de cadena tales como MEG, butanodiol y similares, y los aditivos necesarios incluyendo catalizadores conocidos tales como catalizador Ammino Delay (Dabco), surfactantes, agentes tensioactivos y emulsionantes, reguladores de células, abridores de células, agentes de expansión, trietanolamina. La cantidad de catalizador Ammine está preferiblemente dentro del 0,25% al 2,0% (peso/peso con respecto a polioli + aditivos).
- 45 La cantidad de microesferas expansibles presente en la composición según la presente invención está dentro del intervalo del 1,0% al 30,0% en peso con respecto al peso del polioli, preferiblemente dentro del intervalo del 1,5% al 20,0%, más preferiblemente del 2,0% al 10,0%, en peso con respecto al peso del polioli.
- Los agentes de expansión usados se seleccionan de agua, CO₂, hidrocarburos halogenados tales como CFC, HFC, HCFC, 1,1,1,2-tetrafluoroetano y los sustitutos disponibles comercialmente de hidrocarburos halogenados, tales como ciclopentano, FORANE ® y similares.
- 50 El agente de expansión es agua.

Se ha encontrado sorprendentemente que, cuando las microesferas se agregan a una formulación de poliuretano conocida en las cantidades mencionadas, antes de su expansión, es posible aumentar significativamente la cantidad de agente de expansión usado sin que la espuma se colapse, tal como se produciría en ausencia de microesferas o en presencia de una cantidad demasiado pequeña de microesferas. En la práctica, se ha observado que es posible usar una cantidad de agente de expansión que es de hasta 6,0 veces la cantidad normalmente usada con el fin de obtener una espuma de polímero de poliuretano a partir de tal sistema de polioli-isocianato. Habitualmente, la cantidad de agua usada en un sistema de poliuretano convencional para calzado es del 0,3% a un máximo del 1,2% (peso/peso con respecto al polioli y aditivos).

La cantidad de agua añadida como agente de expansión está dentro del intervalo del 0,5% al 3,5%, preferiblemente del 0,75% al 3,0% y lo más preferiblemente del 1,0% al 2,5% en peso con respecto al peso del polioli y aditivos, según la tipología del producto. A modo de ejemplo, para la producción de una entresuela según la presente invención, puede usarse una cantidad de agua igual al 1,5%, en comparación con el 0,8% tradicionalmente usado como cantidad máxima posible para evitar el colapso de la espuma; para la producción de suelas para zapatos de altas prestaciones o suelas para zapatillas, la cantidad máxima de agua que puede usarse aumenta de desde el 0,3% - 0,6% hasta el 1,25% - 3,50% en peso.

La figura 1 muestra la interrelación entre la cantidad de microesferas y la cantidad de agua (como porcentaje peso/peso con respecto al polioli+aditivos) añadida al sistema de poliuretano. Puede observarse que para cantidades más pequeñas la razón microesferas/agua es de 2/1 y que esta razón aumenta con el aumento de la cantidad de agua usada en el sistema hasta una razón de casi 10/1 para cantidades superiores de agua (es decir, la cantidad de agua es de 0,5 a 0,1 la cantidad de microesferas). La razón mínima es de 2 partes de microesferas por 1 parte de agua (% peso/peso con respecto al polioli y aditivos).

En la figura 1 se muestran tres intervalos trabajables: A, B y C. El gráfico de la figura 1 también muestra el intervalo de densidad de subida libre obtenible en cada uno de los intervalos trabajables.

En el intervalo más amplio, es decir C, la cantidad de microesferas está en el intervalo del 1,0% al 30,0% y la cantidad de agua está en el intervalo del 0,50% al 3,5%. Para este intervalo pueden obtenerse densidades de subida libre de 0,22 a 0,05 g/ml. Debe observarse que la representación gráfica de los valores de densidad en la fig. 1 es ilustrativa y no debe leerse como una correlación directa de valores de densidad con los otros puntos. En otras palabras, se obtiene una densidad elevada del producto espumado con cantidades inferiores de agua y microesferas, y viceversa: puede obtenerse una densidad de subida libre de 0,05 g/ml con un 30% de microesferas y un 3,5% de agua, mientras que un 2% de microesferas y un 1% de agua dan una densidad superior. En el intervalo B preferido, la cantidad de microesferas está en el intervalo del 1,5% al 20,0% y la cantidad de agua está en el intervalo del 0,75% al 3,0%. Para este intervalo, pueden obtenerse densidades de subida libre de 0,15 a 0,06 g/ml. En el intervalo A más preferido, la cantidad de microesferas está en el intervalo del 2,0% al 10,0% y la cantidad de agua está en el intervalo del 1,0% al 2,5%. Para este intervalo, pueden obtenerse densidades de subida libre de 0,13 a 0,07 g/ml.

La temperatura de la mezcla durante la reacción de la mezcla de prepolímero de polioli/isocianato debe ser suficientemente alta como para provocar la expansión de las microesferas o, viceversa, se usan microesferas con temperaturas de expansión que corresponden a la que se desarrolla durante la reacción entre el polioli y el prepolímero.

Preferiblemente, tal temperatura se alcanza en tiempos cortos, entre 1 y 60 segundos, y más preferiblemente entre 1 y 35 segundos, y sin embargo en tiempos tales como para expandir las microesferas antes que la estructura de la espuma se colapse debido al agente de expansión en exceso. En otras palabras, las microesferas se usan como soporte para la estructura espumada o en espumación, para compensar el exceso de agente expansión usado, y debe al menos expandirse parcialmente durante la etapa de expansión, es decir, durante la espumación de la mezcla de polímero (prepolímero de isocianato y polioli). Preferiblemente, las microesferas se expanden sustancialmente de manera simultánea a la espumación de la mezcla de prepolímero de polioli e isocianato, para proporcionar un soporte para la estructura espumada de polímero, que de lo contrario se colapsaría, la espumación provocada por el agente de soplado puede continuar después del final de la expansión de las microesferas. El uso de microesferas expansibles en un sistema de prepolímero de polioli/isocianato con el fin de estabilizar una estructura de espuma en presencia de un agente de expansión en exceso es, por tanto, un objeto adicional de la invención. La invención se describirá ahora en mayor detalle con referencia a los siguientes métodos de procedimientos, facilitados a modo de ejemplos no limitativos.

Se han llevado a cabo varias pruebas para diferentes aplicaciones de campo tales como: sandalias, suelas, entresuelas, mediante colada o moldeo por inyección directa.

Se ha obtenido un producto moldeado espumado con una densidad de menos de o igual a $0,20 \text{ g/cm}^3$ usando un sistema de poliuretano tradicional como una base que, mediante moldeo tradicional, puede dar productos con densidades de $0,30 \text{ g/cm}^3$ hacia arriba. A esta formulación se le añadieron microesferas del sistema Expancel® (Akzo Nobel), junto con una cantidad en exceso de agente de expansión (H_2O), es decir, hasta una cantidad que puede ser 6 veces mayor que la convencional. Se ha descubierto que se obtienen sólo reducciones de densidad drásticas combinando el uso de microesferas expansibles con cantidades de H_2O mayores que las usadas según la técnica anterior.

La densidad de subida libre alcanzada según la invención está dentro del intervalo de 0,05 a 0,22 g/cm³, valores que eran impensables e inaplicables hasta ahora.

5 En sistemas conocidos no se usaron microesferas o sólo microesferas o microesferas con una cantidad insuficiente de agente de expansión (por ejemplo agua). Con estos parámetros, el uso excesivo de H₂O u otros agentes de expansión, incluyendo las microesferas, provoca la rotura de la espuma en la etapa de reacción, impidiendo así que se forme una cantidad suficiente de forro y que se use el sistema. El sistema de la invención funciona perfectamente con diferentes tipos de microesferas. Durante la reacción, la “explosión” de las microesferas se produce a una temperatura de iniciación relativamente baja y continua durante parte de la etapa de expansión del sistema mezclado. Preferiblemente, la última parte de la etapa de expansión se lleva a cabo principalmente por el agente de soplado, tal como puede observarse visualmente por una tasa de expansión inferior de la estructura espumada. Una velocidad de expansión inferior da como resultado un mejor control de la expansión de la espuma y la posibilidad de hacer que la espuma alcance todas las zonas del molde, es decir, de producir una pieza moldeada completa sin partes que falten. Esta característica, es decir, la capacidad de controlar etapa de expansión, es muy importante para productos de moldeo que tienen una forma compleja; un ejemplo de productos de forma compleja son entresuelas para zapatillas de deporte, que a menudo comprenden una pluralidad de bolsas de aire o insertos similar que deben encapsularse dentro de la matriz de poliuretano de la entresuela.

20 La temperatura máxima que debe alcanzarse durante la reacción de la espuma depende del porcentaje del extensor de cadena usado y de la derivación y el índice de NCO libre del prepolímero. Los mejores resultados de estabilidad dimensional se obtienen con tiempos de “explosión” de microesferas más cortos (de hasta 35 segundos), tal tiempo se controla mediante catalizadores de amina tradicionales, cuyas cantidades aumentan con una reducción del NCO libre y la ramificación del prepolímero usado.

25 Preferiblemente, dentro del intervalo dado para las microesferas como un porcentaje con respecto a la cantidad de polioliol, la cantidad de microesferas usadas será mayor cuando se usa una mayor cantidad de prepolímero de NCO con la misma cantidad de polioliol debido a un índice NCO diferente. Como una normal general, se añade un 1% en peso de microesferas, con respecto al peso del polioliol, a la cantidad de partida por cada 50 partes en peso de isocianato que excede una razón 100/100 de isocianato/polioliol. Además, en presencia de prepolímeros lineales, la cantidad de microesferas (para el mismo tipo de microesfera) también debe aumentarse con el fin de estabilizar mejor la espuma. Con prepolímeros lineales, la reacción no alcanza la temperatura óptima de 120-122°C sino simplemente 110-115°C, la temperatura límite mínima para la explosión adecuada de las microesferas y la estabilidad de la espuma.

30 En la preparación de materiales, se obtienen los mejores resultados mezclando en primer lugar las microesferas con el compuesto que contiene el extensor de cadena (por ejemplo MEG) y todos los otros aditivos necesarios para la espumación del poliuretano (catalizadores, surfactantes, agentes tensioactivos y emulsionantes, abridores de células, agentes de expansión y reguladores de células) y mezclando posteriormente este compuesto con el polioliol: la temperatura del polioliol no debe exceder 55-60°C. Si el compuesto con la microesfera se mezcla en un polioliol a una temperatura superior, las características de las microesferas podrían verse comprometidas debido a que se llevan muy cerca de su temperatura de “explosión”, que sólo debe producirse durante la etapa de expansión.

La etapa de moldeo se lleva a cabo usando cualquier tipo de plantas tradicionales existentes sin tener que hacer ninguna modificación. Los aditivos, las microesferas y el agua se añaden al polioliol, el prepolímero de isocianato y polioliol añadido se alimentan a un cabezal de mezclado conocido y se cuelean o inyectan en un molde.

40 Manteniendo la temperatura del molde inferior a 55-60°C, se obtiene para las suelas buenos tiempos de desmoldeo y acabado.

La temperatura de los materiales en la planta se fija como para materiales convencionales, es decir, con una temperatura del polioliol alrededor de aproximadamente 40 – 50°C y la de los prepolímeros de isocianatos aproximadamente de 35-40°C.

45 El polioliol que incluye las microesferas tiene la misma vida útil en la planta que sin microesferas y no muestra ningún problema de higroscopicidad difiriendo de los materiales tradicionales. El polioliol añadido debe mantenerse en agitación dentro de la planta, justo como los materiales tradicionales.

50 Dependiendo de los modelos de molde y las formulaciones, el material presenta una estabilidad de entre 0,10 y 0,28 sin mostrar ningún encogimiento o colapso de la espuma mientras que se mantienen características físicas y mecánicas óptimas, que son consecuentes y están en línea con materiales correspondientes disponibles comercialmente.

Los siguientes ejemplos ilustran la producción de una suela para sandalias.

Ejemplo 1 - Producción de suela de sandalia.

55 Se mezclan 550 gramos de resina de poliéster “adípica” con PM 2000 e índice de OH de 56 con 200 g de resina de polímero con PM 2500 e índice de OH de 60, 150 g de una resina bicarboxílica con PM 2000 e índice de OH de 60, 130 g de extensor de cadena (monoetilenglicol), 11 g de trietanolamina, 13 g de catalizador Amine Delay (Dabco),

ES 2 380 005 T3

cantidades minoritarias de reguladores de células y emulsionantes, un 1% (10,5 g) de microesferas expansibles y un 0,69% (7,5 g) de agua. Esta mezcla de polioliol + aditivos y agua y microesferas se hace reaccionar con 1200 g de prepolímero a base de MDI con un 23% de NCO y 2,03 de funcionalidad.

5 Después de la colada de subida libre se obtienen los siguientes valores (tiempo cero es el inicio de la colada): tiempo de batido: 7 seg.; tiempo de expansión de microesferas: comienza a los 10 seg., termina a los 18 seg.; final del tiempo de ascenso: 50 seg.; temperatura inicial: 50°C; temperatura máxima: 110°C; densidad de subida libre: 0,12 g/ml.

La misma composición en un molde dio: densidad 0,20 g/ml, tiempo de extracción 150-180 seg., dureza 70 Soporte A.

La siguiente tabla muestra una comparación de métodos conocidos y de la invención y las características resultantes de los productos del ejemplo 1.

Tabla 1.

Producción de suelas de zapato para sandalias de mujer.						
Método de la técnica anterior			Método de la invención			
			Isocianato	Polioliol	Isocianato	Polioliol
TEMPERATURA DE TRABAJO			35°C	45°C	35°C	45°C
RAZÓN ISO / POLIOL			115	100	120	100
DUREZA			70 SHORE A		70 SHORE A	
DENSIDAD DE SUBIDA LIBRE			0,180 – 0,240 G/L		0,090 - 0,120 G/L	
DENSIDAD MOLDEADA			0,29 - 0,35 G/L		0,17 - 0,26 G/L	
TIEMPO DE DESMOLDEO			150 -180 SEGUNDOS		150 - 180 SEGUNDOS	
ABRASIÓN			180 mg	DIN 5351 6	190 mg	DIN 53516
ELONGACIÓN A LA ROTURA			240%		235%	
ENCOGIMIENTO			< 0,5%		< 0,3%	

Ejemplo 2 - Producción de entresuelas para zapatos de deporte.

Se usó el sistema de poliuretano del Ejemplo 1, pero para una cantidad de microesferas del 8% y una cantidad de agua del 2,2%.

5 La densidad de subida libre obtenida con esta formulación fue de 0,07 g/ml y, no obstante el aumento de la cantidad de microesferas y agua, la reacción es suficientemente lenta como para dar como resultado un llenado controlado y homogéneo del molde, sin huecos u "orificios de aire" (inclusión de aire) en el producto final.

La siguiente tabla muestra una comparación de métodos conocidos y de la invención y las características resultantes de los productos del ejemplo 2.

Tabla 2.

Producción de entresuelas para zapatos de deporte					
Método de la técnica Anterior				Método de la invención	
		<u>Isocianato</u>	<u>Poliol</u>	<u>Isocianato</u>	<u>Poliol</u>
TEMPERATURA DE TRABAJO		35°C	45°C	35°C	45°C
RAZÓN ISO / POLIOL		80	100	110	100
DUREZA		35 SHORE A		35 SHORE A	
DENSIDAD DE SUBIDA LIBRE		0,150 - 0,190 g/ml		0,070 – 0,090 g/ml	
DENSIDAD MOLDEADA		0,30 - 0,35 g/ml		0,18 - 0,25 g/ml	
TIEMPO DE DESMOLDEO		240 -300 SEGUNDOS		240-300 SEGUNDOS	
DESGARRO POR SEPARACIÓN		2,5 Kg/cm		2,1 Kg/cm	
ELONGACIÓN A LA ROTURA		250 - 300%		250 - 300%	
ENCOGIMIENTO		< 0,5%		< 0,2%	
ENDURECIMIENTO POR COMPRESIÓN		15%		10-15%	

5 La figura 2 muestra cuatro microfotografías, a 200 X aumentos, de dos puntos en la superficie de una entresuela fabricada según la invención, en comparación con los puntos correspondientes en una entresuela tradicional. Las fotografías en la columna a mano derecha se refieren a una entresuela tradicional y muestran el borde posterior (borde posterior tradicional) y el plano del tacón (plano del tacón tradicional) obtenidos usando una formulación conocida; aquellas en la columna a mano izquierda (borde posterior XP y plano del tacón XP) se refieren a los puntos correspondientes en una entresuela obtenida usando una formulación según la invención. Puede observarse que el producto de espuma "XP" según la invención aparece más homogéneo y con más células uniformes con respecto al producto tradicional.

10 Se ha observado adicionalmente que la adición de microesferas, además de las ventajas anteriormente tratadas de densidad muy baja, también da como resultado el aumento de la resistencia del producto de espuma a la hidrólisis.

Tal resistencia se muestra en la siguiente tabla en relación con pruebas llevadas a cabo sobre láminas de prueba moldeadas de 5 mm x 10 mm x 20mm moldeadas a partir de un poliuretano flexible con un contenido en MEG de aproximadamente el 11-13% en peso con respecto al poliol y Shore A igual a 27, producido según la invención, que contiene un 3,1% de microesferas expansibles.

15 Las pruebas se han llevado a cabo según las normas UNI 6065/01 y UNI 4914/87.

La hidrólisis se ha llevado a cabo mediante inmersión en agua destilada a una temperatura de 23°C durante 28 días (norma UNI 8313/93).

Tabla

<u>Antes de la hidrólisis</u>	<i>forro+espuma</i>	<i>sólo espuma</i>
elongación a la rotura %	240	235
Resistencia al desgarro (N/mm)	7,60	7,28
<u>Tras la hidrólisis</u>		
elongación a la rotura %	230	225
Resistencia al desgarro (N/mm)	7,30	7,00

20 El uso de microesferas en productos de espuma de poliuretano con el fin de aumentar su resistencia a la hidrólisis es por tanto un objeto adicional de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sistema reactivo de poliuretano líquido para la producción de productos de calzado con forro integral, que comprende al menos un polioli que va a hacerse reaccionar con al menos un prepolímero de isocianato a base de MDI, un agente de expansión que es agua, aditivos incluyendo catalizador y microesferas expansibles, caracterizado porque la cantidad de microesferas expansibles está dentro del intervalo del 1,0% al 30% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua está dentro del intervalo del 0,5% al 3,5% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos, seleccionándose dicho al menos un polioli de resinas adípicas de poliéster y dicho al menos un prepolímero de isocianato tiene una funcionalidad NCO comprendida dentro del intervalo de desde 2,0 hasta 2,05.
- 10 2. Sistema de poliuretano según la reivindicación 1, la cantidad de microesfera expansible está dentro del intervalo del 1,5% al 20% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua está dentro del intervalo del 0,75% al 3,0% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos.
- 15 3. Sistema de poliuretano según la reivindicación 2, en el que la cantidad de dichas esferas expansibles está dentro del intervalo del 2,0% al 10,0% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua está dentro del intervalo del 1,0% al 2,5% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos.
- 20 4. Sistema de poliuretano según cualquier reivindicación anterior, en el que la razón microesferas/agua (peso/peso) está dentro del intervalo de 2/1 a 30/3,5.
- 25 5. Procedimiento para la producción de productos de calzado de espuma con forro integral a través de la reacción de un sistema de poliuretano líquido que comprende al menos un polioli, aditivos de reacción, al menos un prepolímero de isocianato a base de MDI, microesferas expansibles y al menos un agente de expansión que es agua, caracterizado porque dicho al menos un polioli se selecciona de resinas adípicas de poliéster, porque dicho al menos un prepolímero de isocianato tiene una funcionalidad NCO comprendida dentro del intervalo de desde 2,0 hasta 2,05 y porque dicha reacción se lleva a cabo usando:
 - una cantidad de microesferas expansibles que está dentro del intervalo del 1,0% al 30,0% en peso con respecto al peso de dicho polioli incluyendo aditivos; en combinación con
 - una cantidad de agua que está dentro del intervalo del 0,50% al 3,50% en peso con respecto al peso de dicho polioli incluyendo aditivos, de modo que se proporciona una estructura de espuma que tiene una densidad de subida libre dentro del intervalo de 0,05 a 0,22 g/ml;
 llevándose a cabo la etapa de expansión del prepolímero de polioli-isocianato mixto a una temperatura suficiente para provocar la expansión de dichas microesferas durante dicha etapa de expansión.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad de microesferas expansibles está dentro del intervalo del 1,5% al 20% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua está dentro del intervalo del 0,75% al 3,0% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad de microesferas expansibles está dentro del intervalo del 2,0% al 10,0% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua está dentro del intervalo del 1,0% al 2,5% en peso con respecto al peso de dicho polioli y aditivos.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 7, en el que dicha temperatura de expansión de microesferas se alcanza en hasta 35 segundos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que dicha temperatura de expansión de microesferas está dentro del intervalo de 65°C a 125°C.
- 40 10. Componente de calzado de poliuretano espumado tal como puede obtenerse con un procedimiento según cualquier reivindicación 5 a 9, caracterizado por tener un forro integral, una densidad de subida libre dentro de un intervalo de 0,05 a 0,22 g/ml y por comprender microesferas expansibles.
- 45 11. Componente de calzado de poliuretano espumado tal como puede obtenerse con un procedimiento según cualquier reivindicación 5 a 9, caracterizado por tener un forro integral, una densidad moldeada de 0,10 a 0,28 g/ml y por comprender microesferas expansibles.
12. Uso de microesferas expansibles en un sistema de polioli/isocianato reactivo líquido según cualquier reivindicación 1 a 4 para estabilizar una estructura de espuma durante la reacción del sistema en presencia de agente de expansión en exceso.
- 50 13. Uso de microesferas expansibles en un sistema de polioli/isocianato reactivo líquido según cualquier reivindicación 1 a 4 con el fin de aumentar la resistencia a la hidrólisis de una estructura de espuma obtenida usando dicho sistema.

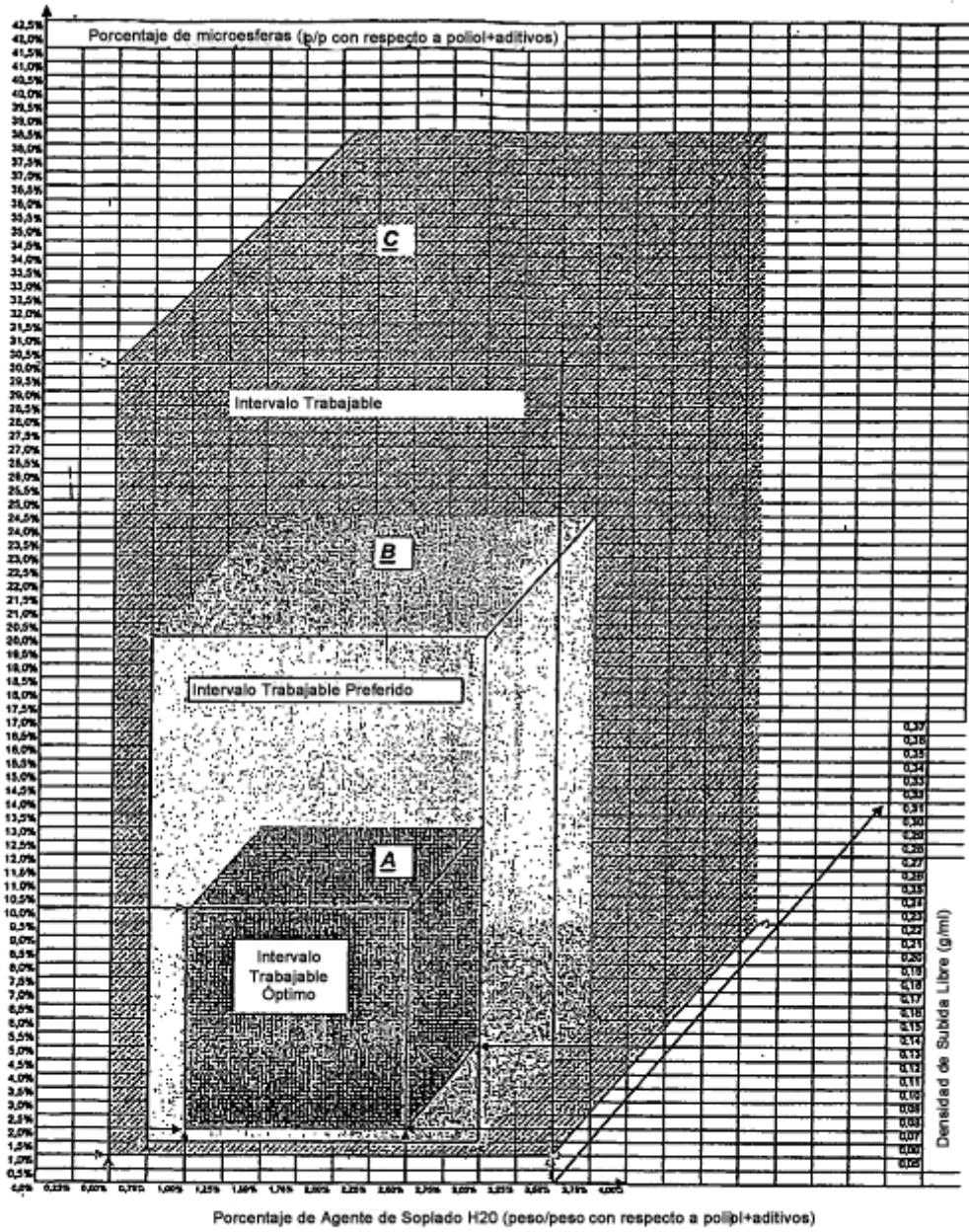


Fig. 1

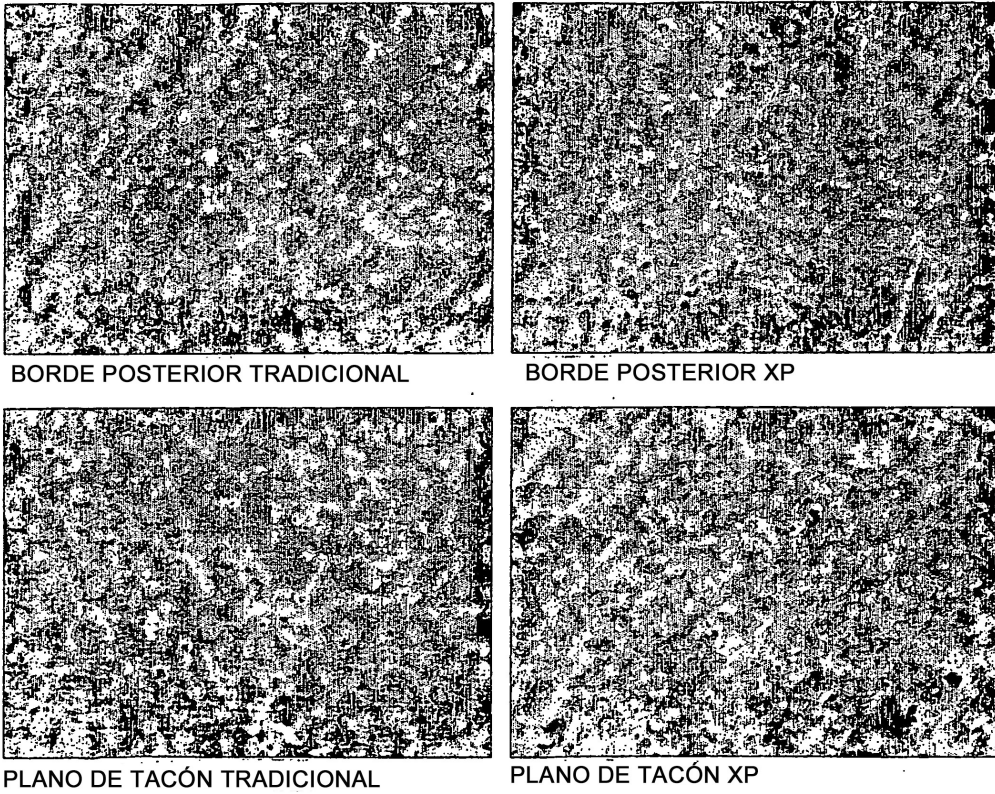


Fig. 2