(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 436 627**

(51) Int. CI.:

B29C 44/56 (2006.01)
B29C 70/66 (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01)
C08J 9/32 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2010 E 10718198 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2430097**

(54) Título: **Espuma híbrida**

(30) Prioridad:

11.05.2009 EP 09159893

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.01.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (50.0%)
67056 Ludwigshafen, DE y
FELIX, FLORIAN (50.0%)

(72) Inventor/es:

PRISSOK, FRANK;
MAYER, STEFFEN;
AEPKER, TANJA;
GREVER, MAIKE;
KRANZUSCH, DANIELA;
NIEMANN, MARLENE y
FELIX, FLORIAN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Espuma híbrida

La invención se refiere a una espuma híbrido a base de un poliuretano termoplástico (TPU) con alta elasticidad, a un procedimiento para su fabricación y al uso de la espuma.

El uso de materiales funcionales blandos, de celdas cerradas y de alta elasticidad para la industria del deporte, el calzado y la confección a base de espumas de cloropreno es conocido. Debido a una buena capacidad de recuperación, en combinación con un grosor reducido y la característica de celdas cerradas, las espumas de este tipo se usan en gran medida para trajes de buceo, de surf, de baño y de salvamento marítimo, así como en botas y otros artículos de equipamiento en el sector marítimo. No obstante, la fabricación de espumas de cloropreno es cara. Además, las espumas de cloropreno presentan una estabilidad frente a la luz insuficiente, por lo que preferentemente se colorean de negro, y una resistencia a la tracción y un alargamiento de rotura solo reducidos.

Se conoce ya la fabricación de espumas y láminas de poliuretano a base de TPU que presentan poros esencialmente cerrados. Por el documento DE 3810595 A1, por ejemplo, se conocen láminas de poliuretano termoplástico que presentan poros esencialmente cerrados. Se fabrican añadiendo antes de la fabricación de la lámina un agente de expansión y el espumado se lleva a cabo por medio del agente de expansión esencialmente solo después de la formación del poliuretano termoplástico. Las láminas obtenidas pueden estirarse al menos monoaxialmente. Por el documento EP 0 692 516 A1 se conocen las denominadas espumas dobles termoplásticas, en las que como masa base se usa un poliuretano termoplástico, teniendo lugar al menos dos procesos de espumado que tienen lugar de forma separada entre sí, a saber, por medio de un agente de expansión químico y, de forma paralela a ello, mediante los denominados microglobos introducidos. Por el documento WO 2005/026243 A1 se conoce el uso en composiciones expandibles a base de TPU de microesferas en forma de microbolas huecas, que están constituidas por una cubierta de material sintético fina, estando las bolas rellenas con gas, generalmente con hidrocarburos. Para mejorar las propiedades mecánicas de sistemas de este tipo, se conoce por el documento WO 2005/026243 A1 el procesamiento termoplástico de una mezcla de un poliuretano termoplástico con cauchos junto con al menos un agente de expansión en condiciones que producen una expansión del agente de expansión.

La desventaja de las espumas conocidas es que estas, frecuentemente, presentan una dureza y una rigidez muy altas.

Un objetivo de la presente invención era proporcionar una espuma que tenga una elasticidad alta, que destaque por una plasticidad alta, preferentemente una dureza de matriz en el intervalo Shore A de 20 a 70, de modo particularmente preferente de 30 a 70 y cuya tensión sea preferentemente al 100 % de alargamiento < 0,5 MPa y al 200 % de alargamiento < 1 MPa, que pueda fabricarse con celdas cerradas en su mayor parte y de forma sencilla y que presente una estabilidad mejorada frente a la luz visible y UV.

Un objeto de la invención es una espuma híbrida elástica a base de

a) al menos un poliuretano termoplástico (TPU)

b) cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión con un diámetro máximo de preferentemente 200 µm, dado el caso

c) al menos un agente de expansión T físico y/o químico adicional y dado el caso

d) coadyuvantes y/o aditivos.

caracterizada porque la espuma híbrida se estira al menos monoaxialmente, preferentemente del 100 al 500 %, de modo particularmente del 200 al 400 %.

Por espumas híbridas se entiende que la espuma estirada según la invención presenta un TPU junto con un material sintético diferente del mismo en forma de cuerpos huecos de material sintético, preferentemente a base de poliestireno o poliacrilnitrilo o copolímeros a base de poliestireno o poliacrilonitrilo.

Como poliuretanos termoplásticos pueden usarse los compuestos habituales y conocidos, tal como se describen, por ejemplo en el manual Kunststoffhandbuch, volumen 7 "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, Munich Viena, 3ª edición, 1993, páginas 455 a 466.

Preferentemente se usan TPU que poseen un índice de fluidez (IF) o MFR (Meltflowratio, en inglés; a 190 °C/3,8 kg; norma DIN EN 1133) de 1 - 350 g/10 min, preferentemente de 20 - 150 g/10 min. El uso de TPU para TPU expandible o expandido no está limitado, sin embargo, por un IF determinado

Por poliuretanos termoplásticos pueden entenderse, en el sentido de la presente invención, TPU exentos de plastificantes o que contienen plastificantes, en particular los que tienen un contenido del 0 - 70 % en peso, preferentemente del 0 al 50 % en peso, con respecto al peso de la mezcla, de plastificantes habituales. Como plastificantes pueden considerarse, en general, para este fin, compuestos conocidos, por ejemplo ftalatos, citratos,

por ejemplo ésteres del ácido cítrico tales como acetilcitrato de tributilo, y benzoatos.

La fabricación del TPU se realiza según procedimientos habituales mediante reacción de diisocianatos A) con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, preferentemente alcoholes dihidroxílicos, en particular polioles B) y alargadores de cadena C).

Como diisocianatos A) pueden usarse diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos habituales, preferentemente difenilmetanodiisocianato (MDI), toluilendiisocianato (TDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5 ,2-etil-butilendiisocianato-1,4, 1-iso-cianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmetanodiisocianato, siendo particularmente preferente el difenilmetanodiisocianato (MDI).

Como compuestos reactivos frente a isocianatos B) pueden usarse, en general, compuestos polihidroxílicos conocidos con pesos moleculares numérico medio de 500 a 8000, preferentemente de 600 a 6000, particularmente de 800 a 4000, y preferentemente una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,6, preferentemente de 1,9 a 2,2, particularmente de 2, siendo preferentes poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodioles. Los poliesterdioles preferentes se obtienen mediante reacción de etanodiol, butanodiol o hexanodiol como diol con ácido adípico como ácido dicarboxílico, pudiendo usarse los dioles individualmente o también como mezcla. Es preferente, por ejemplo, una relación de mezcla de 2 a 1 o una relación en peso de butanodiol a etanodiol de 1 a 1. Es preferente, además, un polieterpoliol con un peso molecular numérico medio de 750 a 2500 g/mol, preferentemente de 1000 a 2000 g/mol. Es particularmente preferente el politetrahidrofurano con un peso molecular numérico medio de 1000 a 2000 g/mol.

Como alargadores de cadena C) pueden usarse, en general, compuestos conocidos, preferentemente diaminas y/o alcanodioles con 2 a 10 átomos de C en el resto alquilo, en particular etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y/o hexanodiol y/o di- y/o tri-oxialquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono en el resto oxialquilo, preferentemente oligo-polioxipropilenglicoles correspondientes, usándose en algunas formas de realización preferentes también mezclas de alargadores de cadena. Como alargadores de cadena preferentes se usan también 1,4-bis-(hidroximetil)-benceno (1,4-BHMB), 1,4-bis-(hidroxietil)-benceno (1,4-BHEB) o 1,4-bis-(2-hidroxietoxi)-benceno (1,4-HQEE). De modo más preferente, como alargadores de cadena se usan etilenglicol, propanodiol, butanodiol y hexanodiol, de modo particularmente preferente etilenglicol y butanodiol.

Preferentemente se usan catalizadores que aceleren la reacción entre los grupos NCO del diisocianato y los grupos hidroxilo de los componentes reactivos con isocianato, preferentemente aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabiciclo-(2,2,2)-octano y similares, así como compuestos metálicos orgánicos particulares tales como éster de ácido titánico, compuestos de hierro, preferentemente acetilacetonato de hierro-(III), compuestos de estaño, preferentemente acetato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de estaño-dialquilo de ácido carboxílicos alifáticos, preferentemente diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se usan preferentemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico.

Además de catalizadores también se añaden a los componentes, preferentemente, coadyuvantes. Los coadyuvantes preferentes son sustancias tensioactivas, materiales ignífugos, agentes de nucleación, coadyuvantes de deslizamiento y desmoldeo, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizantes frente a la hidrólisis, la luz, el calor, la oxidación o el descoloramiento, protectores contra la degradación microbiana, cargas inorgánicas y/u orgánicas, materiales de refuerzo y plastificantes.

Como materiales ignífugos pueden usarse, en general, los materiales ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Materiales ignífugos adecuados son, por ejemplo, éteres bromados (Ixol B 251), alcoholes bromados tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico ly PHT-4-diol, así como fosfatos clorados tales como, por ejemplo, fosfato de tris-(2-cloretilo), fosfato de tris-(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y etilendifosfato de tetraquis-(2-cloretilo), o mezclas de los mismos.

Además de los fosfatos sustituidos con halógenos ya mencionados, también pueden usarse materiales ignífugos inorgánicos tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, grafito expandible (grafito expansible), hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio o derivados de ácido cianúrico tales como melamina, o mezclas de al menos dos materiales ignífugos tales como polifosfatos de amonio y melamina, así como, dado el caso, almidón, para hacer ignífugas las espumas duras de poliuretano fabricadas según la invención.

Como otros materiales ignífugos líquidos exentos de halógenos pueden usarse etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfonato de cresildifenilo (DPK) y otros.

Los materiales ignífugos pueden usarse en todas las cantidades de uso habituales. Cuando se usan materiales ignífugos, se usan preferentemente en una cantidad del 1 al 50 % en peso con respecto al peso total del poliuretano termoplástico.

Para ajustar el peso molecular se usan preferentemente compuestos monofuncionales reactivos frente a isocianato, de modo más preferente alcoholes monohidroxílicos.

La fabricación del TPU se realiza principalmente según procedimientos habituales, preferentemente por medio de sistemas de cintas transportadoras o extrusoras de reacción.

Los cuerpos huecos de material sintético M rellenos de agente de expansión se basan preferentemente en un material sintético que presenta una polaridad más reducida que el TPU usado. Preferentemente, se basan en poliestireno o polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). En una forma de realización preferente, como cuerpos huecos de material sintético rellenos con agente de expansión se usan las denominadas microesferas expandibles. Las microesferas expandibles son microbolas huecas que están constituidas por una cubierta de material sintético fina, preferentemente de poliacrilonitrilo o copolímeros del mismo. Estas microbolas huecas se rellenan con gas o líquidos de bajo punto de ebullición, preferentemente con hidrocarburos. Mediante la temperatura aplicada en el procesamiento termoplástico se produce un ablandamiento de la cubierta plástica y simultáneamente una expansión de los gases encerrados. Con ello se produce una expansión de las microesferas. La capacidad de expansión de las microesferas puede describirse mediante la determinación de la densidad TMA [kg/m^3] (Sistema de análisis térmico STARe, empresa Mettler Toledo; velocidad de calentamiento: 20 °C/min). La densidad TMA es, a este respecto, la densidad mínima alcanzable a una temperatura determinada T_{max} a presión normal, antes de que las microesferas colapsen.

Los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión que se usan según la invención presentan preferentemente un diámetro entre 20 µm y 40 µm. Cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión de este tipo se pueden obtener, por ejemplo, de Akzo Nobel, Casco Products GmbH, Essen, con la denominación comercial Expancel®.

Se ha determinado, sorprendentemente, que mediante el uso de cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión con una densidad TMA inferior a 10 kg/m^3, preferentemente de 2 - 10 kg/m^3 y de modo particularmente preferente de 2 - 7 kg/m^3, en forma de polvo o de mezcla maestra, se puede observar una estructura de celda fina, una supresión de la formación de cavidades y no se observa la formación de depresiones superficiales y, además, el intervalo de procesamiento, por ejemplo con respecto a la temperatura, era claramente más amplio, por lo que las microesferas con dicha densidad TMA son particularmente preferentes. En una forma de realización preferente, los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión presentan una distribución de tamaño de partícula bimodal. A este respecto, se eligen los tamaños de partícula de modo que sea posible un llenado del espacio lo más óptimo posible por parte de las partícula expandidas y, con ello, se obtenga una densidad lo más reducida posible de la espuma híbrida según la invención.

El contenido de cuerpos huecos de material sintético M rellenos de agente de expansión en la mezcla depende de la densidad deseada para el TPU expandido. Preferentemente se usan por 100 partes en peso del TPU o la mezcla de TPU que se va a expandir, es decir, que se va a espumar, entre 1 parte en peso y 20 partes en peso, preferentemente entre 2 partes en peso y 10 partes en peso de los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión expandibles según la invención.

Son particularmente preferentes espumas híbridas según la invención que, con respecto al peso total usado preferentemente en la fabricación de poliuretano termoplástico (TPU), cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión y agente de expansión químico o físico T, se basan en el 75 % en peso al 99 % en peso, preferentemente entre el 80 % en peso y el 98 % en peso, de modo particularmente preferente entre el 87 % en peso y el 97 % en peso de TPU; del 1 % en peso al 20 % en peso, preferentemente entre el 2 % en peso y el 12 % en peso de cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión y del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso de agente de expansión químico o físico T. A este respecto en este cálculo se considera solo el peso del polímero termoplástico constituido por diisocianatos A), compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianatos B) y alargadores de cadena C); otros polímeros eventualmente presentes, o coadyuvantes o aditivos habituales tales como protectores UV, materiales ignífugos, cargas o plastificantes, no se consideran en este cálculo. A este respecto se ajusta preferentemente una densidad de 50 g/l a 500 g/l, de modo particularmente preferente de 100 g/l a 300 g/l y, particularmente, de 110 g/l a 200 g/l.

Una mezcla maestra de microesferas contienen preferentemente del 5 % en peso al 90 % en peso, preferentemente del 25 % en peso al 70 % en peso de microesferas y del 10 % en peso al 95 % en peso, preferentemente del 30 % en peso al 75 % en peso de vehículos, preferentemente vehículos termoplásticos, por ejemplo EVA (acetato de etilenvinilo).

En otra forma de realización preferente, como cuerpos huecos de material sintético M rellenos de agente de expansión se usan cuerpos de poliestireno microgranulados cargados con agente de expansión que presentan preferentemente un diámetro máximo de 150 µm. Estas partículas son conocidas y se usan habitualmente para fabricar poliestireno expandido (EPS).

También pueden añadirse al TPU y/o a los cuerpos huecos de material sintético M para mejorar otras propiedades los aditivos correspondientes, por ejemplo absorbentes para proteger contra la luz UV y visible, materiales ignífugos

y plastificantes.

En otra forma de realización preferente, al TPU y/o preferentemente a los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión se añade antes del mezclado con el TPU un agente de desmoldeo, para impedir la adhesión entre los cuerpos huecos M y el TPU, en particular durante y después de la expansión. Como agentes de desmoldeo pueden usarse sustancias tales como las mencionadas en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª Edición 1993, capítulo 3.4.9. De modo particularmente preferente, como agentes de desmoldeo se usan ceras, grasas y/o aceites.

En una forma de realización particularmente preferente adicionalmente a los agentes de expansión usados en los cuerpos huecos de material sintético M se usan agentes de expansión químicos o físicos adicionales que no están encerrados en los cuerpos poliméricos. Se denominan agentes de expansión químicos, a este respecto, a las sustancias que se descomponen en la fabricación de la espuma híbrida según la invención mediante descomposición térmica dando gases, preferentemente hidrogenocitrato, hidrogenocarbonato o azodicarbonamida, tales como Celegoene®, Tracel®, Hydrocerol®. Se entiende por agentes de expansión físicos, a este respecto, sustancias, preferentemente líquidos no reactivos, que se evaporan en la fabricación de la espuma híbrida según la invención. De modo particularmente preferente, como agente de expansión T se usa una combinación de hidrogenocitrato de sodio e hidrogenocarbonato de sodio. Los agentes de expansión químicos o físicos se incluyen en forma de mezclas maestras preferentemente también en vehículos termoplásticos, tales como, por ejemplo, EVA (acetato de etilenvinilo).

Para la fabricación de las espumas híbridas según la invención, el TPU y los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión, así como, dado el caso, el agente de expansión T adicional, se mezclan y se procesan termoplásticamente para producir los cuerpos moldeados deseados. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, sinterización o por medio de extrusión. Mediante la temperatura en el procesamiento termoplástico se produce una expansión de las microesferas expandibles y, con ello, la formación del EPU expandido. Preferentemente, el material fundido se moldea en continuo para producir la forma deseada y se solidifica o se recristaliza.

El mezclado de TPU o mezclas de TPU con los cuerpos huecos de material sintético M puede realizarse en mezcladores de granulado plástico sencillos tales como, por ejemplo, mezcladores de movimiento asimétrico con o sin la introducción previa del 0,05-2 % de aglutinante, por ejemplo parafina o aceite mineral. El mezclado del TPU o mezclas de TPU con mezclas maestras de los cuerpos huecos de material sintético M puede realizarse también en mezcladores de granulado plástico sencillos, preferentemente mezcladores de movimiento asimétrico, de forma mecánica o en cajas de plásticos sencillas a mano, para producir la denominada mezcla seca. El TPU, los cuerpos huecos de material sintético M y el agente de expansión T se dosifican preferentemente también por medio de dosificaciones adecuadas, de forma separada, a la máquina de procesamiento.

Los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión se añaden en una forma de realización preferente al TPU después de su fabricación. No obstante, también es posible añadir ya los cuerpos huecos de material sintético M para la formación del TPU a los componentes de partida correspondientes. Tras realizarse el mezclado del TPU con los cuerpos huecos de material sintético M y, dado el caso, el agente de expansión T adicional se realiza el espumado del TPU preferentemente en el segmento final del aparato de mezclado o inmediatamente después del mismo, preferentemente en la boquilla de la extrusora o después de la salida.

En una forma de realización particularmente preferente del procedimiento según la invención se mezclan los cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión con el poliuretano termoplástico TPU directamente en las instalaciones en las que se lleva a cabo el procesamiento termoplástico. A este respecto, dado el caso, se realiza la adición del agente de expansión T adicional preferentemente a la unidad de plastificado de la máquina de procesamiento.

La espuma híbrida según la invención puede obtenerse según el diseño de la extrusora usada preferentemente, por ejemplo, en forma de tira, tubo, lámina, placa o bloque.

La temperatura en el aparato de reacción, preferentemente en la extrusora, se elige en una forma de realización preferente de modo que los cuerpos huecos de material sintético M se ablanden y se expandan en la boquilla o justo después de la salida de la máquina y que sea, dado el caso, superior a la temperatura del punto de descomposición del agente de expansión T añadido. Ajustando una contrapresión alta en la extrusora se espuma la masa en la extrusora en una forma de realización preferente, pero al principio no o solo de forma muy reducida. Mediante el seguimiento de la contrapresión de relajación y de la temperatura en las zonas finales de la extrusora puede lograrse en estas zonas finales o a la salida de la misma un espumado completo. En una forma de realización preferente, el intervalo de densidad de la espuma obtenida en esta etapa de procesamiento es de aproximadamente 50 g/l a 500 g/l, preferentemente de 100 g/l a 300 g/l y particularmente de 110 g/l a 200 g/l.

Según la invención, la espuma se estira al menos monoaxialmente como mínimo el 10 %, preferentemente del 100 % al 500 %, de modo particularmente preferente del 200 % al 400 %. El estirado (en la literatura se denomina

también con el sinónimo "estiraje") se realiza de un modo conocido de por sí. De modo particularmente preferente, la espuma se estira biaxialmente, preferentemente con un ángulo de 60 ° a 120 °, de modo particularmente preferente de 80 ° a 100 °. A este respecto, el estirado a lo largo de ambos ejes se realiza preferentemente con una relación 2 : 1 a 5 : 1 y el estirado transversal con una relación 2 : 1 a 5 : 1. De modo particularmente preferente se lleva a cabo un estirado de 3 : 1 a 5 : 1.

El estirado puede realizarse preferentemente en los aparatos siguientes: una máquina de estirado longitudinal, una máquina de estirado transversal, una máquina de estirado longitudinal/transversal, una máquina de estirado en forma de rombo o una máquina de estirado por bobinado. Se lleva a cabo preferentemente a una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento del polímero e inferior a la temperatura de espumado del agente de expansión.

Sorprendentemente se ha hallado que después del estirado, en particular si se usa agente de expansión T, se obtiene un material muy blando con alta elasticidad, que posee una capacidad de recuperación excelente. Los cuerpos huecos de material sintético M están presentes, a este respecto, preferentemente, en forma de bolas de celda cerrada en la matriz de TPU. En una forma de realización preferente, no existe después del estirado ninguna adhesión entre el TPU y los cuerpos huecos M o solo existe en forma reducida.

La espuma híbrida elástica según la invención tiene, en una forma de realización preferente, un alargamiento de rotura de al menos el 200 %, de modo particularmente preferente de aproximadamente el 700 % al 1000 % (norma DIN 53504). Tras el estirado, no es necesario para el alargamiento ya en el intervalo inicial ningún gasto de energía alto, sino que la espuma posee una curva energía/alargamiento casi lineal hasta en el intervalo de hasta por ejemplo el 500 %, es decir, que la desviación de la curva energía/alargamiento de la línea que forma la fuerza al 500 % de alargamiento con el origen del sistema de coordenadas, solo es de un máximo del 10 % del valor de la energía al 500 % de alargamiento. A este respecto, la espuma híbrida según la invención presenta preferentemente una tensión al 100 % de alargamiento inferior a 0,5 MPa y al 200 % de alargamiento inferior a 1 MPa, de modo particularmente preferente al 100 % de alargamiento inferior a 0,25 MPa y al 200 % de alargamiento inferior a 0,35 MPa. Además, la espuma híbrida según la invención presenta un límite elástico de al menos el 150 %, de modo particularmente preferente del 200 % y en particular del 250 %. A este respecto, por "límite elástico" se entiende cualquier alargamiento en el que después de volver al equilibrio se sigue manteniendo una deformación máxima del 0,2 %.

Las espumas según la invención se caracterizan por una matriz blanda de alta elasticidad, así como una estructura de celda esencialmente cerrada. A este respecto, de celda esencialmente cerrada significa que más del 60 % de las celdas están cerradas. En una forma de realización preferente, están cerradas al menos el 80 % de las celdas de las microesferas.

Preferentemente, la espuma híbrida según la invención presenta una dureza Shore A inferior a 75, de modo particularmente inferior a 70.

En una forma de realización particularmente preferente la espuma híbrida elástica según la invención se recubre al menos por un lado por un tejido, preferentemente un tejido textil, por ejemplo mediante adhesión o laminación en el material aún no endurecido.

La espuma híbrida según la invención, después, puede procesarse, por ejemplo mediante soldadura, para obtener el artículo final, por ejemplo una prenda de vestir.

Las espumas según la invención se caracterizan en particular como materiales funciones en la industria del deporte, el calzado y la confección para la fabricación de artículos termoaislantes. Además de por una dureza reducida y un comportamiento elástico sobresaliente, las espumas híbridas según la invención destacan por un comportamiento de aislamiento sobresaliente, una estabilidad UV sobresaliente, un tacto agradable y una resistencia alta frente a la hidrólisis y fenómenos de envejecimiento, tales como por ejemplo la pérdida de propiedades mecánicas, en particular en agua salada. En particular, mediante la alta estabilidad frente a UV también son posibles para usos expuestos a UV espumas híbridas de color claro o blancas. También pueden procesarse sin cosido la espuma híbrida según la invención debido a sus propiedades termoplásticas. Por lo tanto, las posibilidades de uso son todo tipo de prendas de vestir, que estén determinadas para usar en agua y cerca del agua, tales como trajes de surf, trajes de buceo, trajes de baño, así como guantes, cubrecabezas y escarpines. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es también una prenda de vestir de este tipo Si contienen materiales ignífugos, los materiales según la invención también se usan como trajes de salvamento marítimo. Además del uso en la industria de la confección, las espumas híbridas según la invención se usan, por ejemplo en el equipamiento interior de vehículos, tales como, por ejemplo, automóviles y aviones, por ejemplo como revestimiento de paredes o puertas, reposabrazos, palancas de cambios o tableros de instrumentos, o en la industria del mueble. Además, los artículos según la invención también se usan como envases termoaislantes y antichoque o parcialmente revestimientos de artículos, por ejemplo para artículos electrónicos, tales como ordenadores portátiles y teléfonos móviles. En este uso es ventajoso, sobre todo, la alta elasticidad del material, así como el procesamiento sin costuras, por lo que el material, cuando se abre, por ejemplo, el teléfono móvil o el ordenador para usarlo, tampoco debe desmontarse.

Ejemplos

Materiales de partida

Isocianato1: 4,4'-Diisocianatodifenilmetano

Poliol1: Politetrahidrofurano con un índice OH de 56

Poliol2: Politetrahidrofurano con un índice OH de 112

Poliol3: Poliestireno a base de ácido adípico, butanodiol y etanodiol (1 : 1) y un índice OH de 56

AC1: 1,4-Butanodiol

Plastificante 1: Dibenzoato de dipropilenglicol (plastificante)

TPUad1: TPU a base de poliestireno (ácido adípico, butanodiol) índice OH 46, 1,4-butanodiol, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, con una dureza Shore A de 95

Estab1: Fenol impedido estéricamente (antioxidante)

Estab2: Carbodiimida polimérica (estabilizante frente a la hidrólisis)

Estab3: Concentrado de antioxidante en TPU

UV1: Derivado de benzotriazol (estabilizante UV)

Cera1: Bisestearilamida (lubricante)

Cera2: Concentrado de lubricante en TPU

Expansor 1: Concentrado de hidrogenocitrato de sodio (32 %) e hidrogenocarbonato de sodio (24 %) en copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA)

Polímero1: Microesferas de PS/SAN en EVA

Las abreviaturas tienen, a este respecto, los significados siguientes

AC: Alargador de cadena

PS: Poliestireno

SAN: Estirenoacrilonitrilo

A partir de los materiales de partida se fabrican los TPU 1 a 3 descritos en la Tab. 1.

Tabla 1

	TPU 1 (partes en peso)	TPU 2 (partes en peso)	TPU 3 (partes en peso)
Poliol1	34,24		
Poliol2	34,24		
Poliol3		50,74	49,41
Isocianato1	25,47	19,28	8,42
AV1	4,52	4,57	0,54
Plastificante1		25,00	16,70
TPUad1			21,18
Estab1	1,00		
Estab2		0,41	
Estab3			1,67
UV1	0,50		
Cera2			1,25

Especificación del procedimiento general para la fabricación del TPU

Los polioles (Poliol 1- 3) se añadieron con agitación a AC1. Después del calentamiento posterior de la solución a 80 °C se añadieron el Isocianato1 y, dado el caso, los aditivos indicados en las formulaciones y se agitó hasta que la solución fuera homogénea. La mezcla se reacción se calentó y se vertió sobre una mesa recubierta con teflón calentada. La tabla de material fundido se templó 12 h a 110 °C y a continuación se granuló.

Extrusión

En los ejemplos comparativos V1 - V3 se añadió a los TPU 1-3 obtenidos en cada caso el 0,5 % en peso de Cera1 y se procesaron en una extrusora de un eje Brabender para producir tiras.

En los ejemplos B1 - B3 según la invención, los TPU 1-3 obtenidos también se mezclaron en cada caso con el 0,5 % en peso de Cera1, así como el 2,5 % de Expansor1 y el 7,5 % Polímero1 y se extrudieron como mezcla seca con la extrusora siguiente:

Extrusora: Brabender Plasti-Corder PLE 331

Relación PD: L=25 D

Diámetro del tornillo sin fin: D=19 mm

Relación de compresión del tornillo sin fin: 3:1

Boquilla: Boquilla redonda:

Tipo de extrusión: Tiras

Las condiciones de extrusión se dan en la Tabla 2 siguiente con más detalle:

Tabla 2

Nº	Composición	Perfil de temperatura [ºC]				IR [Rpm]	MG [Nm]	Observaciones
		Z1	Z2	Z3	Z4			
V1	TPU1 + 0,5 % de Cera1	190	190	190	190	15	18	Tira homogénea compacta
V2	TPU2 + 0,5 % de Cera1	170	175	175	170	25	30	Tira homogénea compacta
V3	TPU3 + 0,5 % de Cera1	150	160	155	150	17	17	Tira homogénea compacta
B1	TPU1 + 7,5 % de Polímero1 + 2,5 % de Expansor1 + 0,5 % de Cera1	165	170	170	160	40	33	Tira homogénea espumada
B2	TPU2 + 7,5 % de Polímero1 + 2,5 % de Expansor1 + 0,5 % de Cera1	160	165	165	160	40	15	Tira muy homogénea espumada
B3	TPU3 + 7,5 % de Polímero1 + 2,5 % de Expansor1 + 0,5 % de Cera1	150	160	155	150	40	10	Tira muy homogénea espumada
IR = índice de rotación, MG = momento de giro en el tornillo sin fin								

Las propiedades mecánicas del TPU usado sin el estirado según la invención y sin la adición de microesferas (Polímero1) medidas en placas de moldeo por inyección se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ensayo		V1	V2	V3
TPU		TPU1	TPU2	TPU3
Densidad	[g/cm^3]	1,08	1,19	1,18
Dureza	[Shore A]	73	62	39
Resistencia a la tracción	[mPa]	36	39	17
Alargamiento de rotura	[%]	830	1030	1260
Resistencia al desgarre progresivo	[N/mm]	45	42	35
Dureza: DIN 53505 Resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y tensión: DIN 53504 Resistencia al desgarre progresivo: DIN ISO 34-1, B (b) Densidad: DIN 53479				

Las propiedades mecánicas del TPU según la invención, medidas en secciones de tiras preestiradas, espumadas según la invención en correspondencia con las normas DIN se dan en la Tab. 4:

Tabla 4

Ensayo		B1	B2	B3	B3
TPU		TPU1	TPU2	TPU3	TPU3
Estirado		200 % de preestirado	200 % de preestirado	200 % de preestirado	400 % de preestirado
Densidad	[g/cm^3]	0,222	0,155	0,225	0,225
Resistencia a la tracción	[MPa]	3,1	1,4	1,5	1,5
Tensión al 100 %	[kPa]	480	320	280	210
Tensión al 200 %	[kPa]	860	540	480	340
Tensión al 300 %	[kPa]	1090	550	590	550
Alargamiento de rotura	[%]	820	750	850	790

De los valores de la Tabla 4 se deducen las propiedades ventajosas de los TPU estirados según la invención, es decir, densidad baja, elasticidad ligera, es decir, se necesita menos energía para producir un alargamiento de las muestras.

REIVINDICACIONES

1. Prenda de vestir que contiene una espuma híbrida elástica a base de

a) al menos un poliuretano termoplástico (TPU)

b) cuerpos huecos de material sintético M que están rellenos de agente de expansión, dado el caso

c) un agente de expansión T físico o químico adicional y dado el caso

d) coadyuvantes y aditivos, estirándose la espuma híbrida al menos monoaxialmente.

2. Prenda de vestir según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la espuma híbrida se estira biaxialmente.

3. Prenda de vestir según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la espuma híbrida, con respecto al peso total del TBU termoplástico, cuerpos huecos de material sintético M rellenos de agente de expansión y agente de expansión T químico o físico, se basa en del 75 % en peso al 99 % en peso de poliuretano termoplástico, del 1 % en peso al 20 % en peso de cuerpos huecos de material sintético M rellenos de agente de expansión y del 0 % en peso al 5 % en peso de agente de expansión T químico.

4. Prenda de vestir según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el alargamiento de rotura es al menos del 200 %.

5. Prenda de vestir según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la dureza Shore A del TPU usado es inferior a 75, preferentemente inferior a 70.

6. Prenda de vestir según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la tensión al 100 % de alargamiento es inferior a 0,5 MPa y al 200 % de alargamiento inferior a 1 MPa.

7. Prenda de vestir según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el TPU contiene un agente de desmoldeo, preferentemente una cera, grasa o aceite.

8. Prenda de vestir según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el TPU contiene un plastificante, preferentemente un plastificante del grupo de los ftalatos, benzoatos o ésteres del ácido cítrico.

9. Prenda de vestir según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** sus celdas de la espuma están esencialmente cerradas y preferentemente presentan un diámetro de celda inferior a 200 µm.

10. Procedimiento para la fabricación de piezas de ropa que presentan una espuma híbrida elástica, en el que se mezclan poliuretano termoplástico con cuerpos huecos de material sintético M rellenos con agente de expansión y, dado el caso, agente de expansión T químico o físico, así como, dado el caso, otros coadyuvantes y aditivos, se realiza la expansión de los cuerpos huecos de material sintético M rellenos de agente de expansión y el agente de expansión químico o físico y el material híbrido expandido obtenido se estira al menos monoaxialmente y se procesa produciendo la prenda de vestir.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el estirado se realiza por medio de una máquina de estirado longitudinal, una máquina de estirado transversal, una máquina de estirado longitudinal/transversal, una máquina de estirado en forma de rombo o una máquina de estirado por bobinado.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el estirado es al menos el 200 % - 400 %.

13. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el procesamiento para producir la prenda de vestir se realiza mediante soldadura.

14. Prenda de vestir según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** la prenda de vestir se selecciona del grupo constituido por trajes de surf, trajes de buceo, trajes de baño, guantes, cubrecabezas, escarpines y trajes de salvamento marítimo.