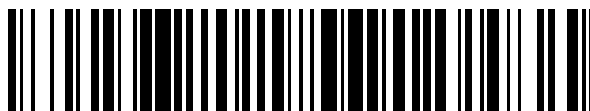


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 821**

51 Int. Cl.:

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 10721753 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2430098**

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:
18.11.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 821 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

Espuma híbrida

La invención se refiere a una espuma híbrida a base de un poliuretano termoplástico altamente elástico (TPU), a un procedimiento para la producción y al uso de la espuma.

5 Se conoce el uso de materiales funcionales blandos, de celda cerrada y altamente elásticos para la industria deportiva, la industria de la zapatería y la industria de la confección a base de espumas de cloropreno. Debido a un comportamiento de recuperación en sí adecuado en combinación con la baja densidad y la cualidad de célula cerrada se utilizan espumas de este tipo a gran escala para trajes de buceo y de surf y de natación y de salvamento marítimo así como botas y otros objetos de equipamiento en el sector de la marina. Sin embargo, la producción de espumas de cloropreno es costosa. Además, las espumas de cloropreno presentan una resistencia a la luz no satisfactoria, por lo que preferentemente están teñidas de color negro, y un alargamiento de rotura y una resistencia a la rotura sólo pequeña.

10 Se conoce ya producir espumas así como láminas de poliuretano a base de TPU que presentan esencialmente poros de celda cerrada. Las láminas de poliuretano termoplásticas que presentan esencialmente poros de célula cerrada se conocen por ejemplo por el documento DE 3810595 A1. Se producen agregando antes de la producción de la lámina un agente expansivo y llevando a cabo la espumación mediante el agente expansivo esencialmente sólo después de la formación del poliuretano termoplástico. Las láminas obtenidas pueden estirarse al menos de manera monoaxial. Por el documento EP 0 692 516 A1 se conocen las denominadas espumas dobles termoplásticas, en las que como masa de base se usa un poliuretano termoplástico, teniendo lugar al menos dos procesos de espumación que discurren separados uno de otro, en concreto mediante un agente expansivo químico y en paralelo a esto mediante los denominados microbalones incorporados. Por el documento WO 2005/026243 A1 se conoce utilizar, en composiciones expansibles a base de TPU, microesferas expansibles en forma de microesferas huecas, que se componen de una envuelta de plástico delgada, estando cargadas las esferas con gas, por regla general con hidrocarburos. Para la mejora de las propiedades mecánicas de sistemas de este tipo se conoce por el documento WO 2005/026243 A1 procesar de manera termoplástica una combinación de un poliuretano termoplástico con cauchos junto con al menos un agente expansivo en condiciones que llevan a una expansión del agente expansivo.

En las espumas conocidas es desventajoso que éstas presenten con frecuencia una dureza y rigidez muy altas.

15 Era objetivo de la presente invención proporcionar una espuma altamente elástica que se caracterizara por una blandura elevada, preferentemente una dureza de matriz en el intervalo Shore A de 20 a 70 de manera especialmente preferente de 30 a 70 y cuya tensión preferentemente al 100 % de alargamiento fuera < 0,5 MPa y al 200 % de alargamiento fuera < 1 MPa, que es principalmente de celda cerrada y pudiera producirse fácilmente y que presentara una resistencia mejorada frente a la luz visible y a la luz UV.

Es objeto de la invención una espuma híbrida elástica a base de

35 a) al menos un poliuretano termoplástico (TPU)
b) cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo con un diámetro de preferentemente como máximo 200 µm, eventualmente
c) al menos un agente expansivo T químico y/o físico adicional y eventualmente
d) coadyuvantes y/o aditivos,

40 caracterizada porque la espuma híbrida está estirada al menos de manera monoaxial, preferentemente del 100 al 500 %, de manera especialmente preferente del 200 al 400 %.

45 Por espuma híbrida se entiende que la espuma presenta un TPU junto con un plástico diferente del mismo en forma de cuerpos huecos de plástico, preferentemente a base de poliestireno o poliacrilonitrilo o copolímeros a base de poliestireno o poliacrilonitrilo. Preferentemente se trata de cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo.

Como poliuretanos termoplásticos pueden utilizarse compuestos habituales y conocidos, tal como se describen por ejemplo en Kunststoffhandbuch, volumen 7 "Polyuretane", Carl Hanser Verlag Múnich Viena, 3ª edición 1993, páginas 455 a 466.

50 Preferentemente se utilizan TPU que tienen un índice de fusión o MFR (*Melt Flow Ratio*; 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 expansible o expandido no está sin embargo limitado a un MFR determinado.

55 Por poliuretanos termoplásticos en el sentido de la presente invención se entiende TPU libres de plastificantes y que contienen plastificantes, en particular aquéllos con 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 plastificante se tienen en cuenta en general compuestos conocidos para este fin, por ejemplo ftalatos, citratos, por ejemplo ésteres de ácido cítrico, tales

como citrato de tributilacetilo, y benzoatos.

La producción de los TPU se realiza de acuerdo con procedimientos habituales mediante reacción de diisocianatos A) con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, preferentemente alcoholes difuncionales, en particular polioles B) y agentes de extensión de cadena C).

5 Como diisocianatos A) pueden utilizarse diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos habituales, preferentemente difenil-metano-diisocianato (MDI), tolulendiisocianato (TDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametildiisocianato, 2-metil-pentametileno-diisocianato-1,5, 2-etil-butileno-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, 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'-dicrolohexilmetano-diisocianato, se prefiere especialmente difenil-metano-diisocianato (MDI).

10 Como compuestos B) reactivos frente a isocianatos pueden utilizarse compuestos polihidroxílicos conocidos en general con pesos moleculares promedio en número de 500 a 8000, preferentemente de 600 a 6000, en particular de 800 a 4000, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,6, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular 2, se prefieren poliésteroles, poliéteroles y/o policarbonatodíoles. Poliésterdíoles preferidos pueden obtenerse mediante reacción de etanodiol, butanodiol o hexanodiol como diol con ácido adípico como ácido dicarboxílico, pudiendo utilizarse los díoles individualmente o también como mezcla. Se prefiere por ejemplo una relación en peso de butanodiol con respecto a hexanodiol de 2 a 1 o una relación en peso de butanodiol con respecto a etanodiol de 1 a 1. Se prefiere además poliéterpoliol con un peso molecular promedio en número de 750 a 2500 g/mol, preferentemente de 1000 a 2000 g/mol. Se prefiere especialmente politetrahidrofurano con un peso molecular promedio en número de 1000 a 2000 g/mol.

20 Como agente de extensión de cadena C) pueden utilizarse compuestos conocidos en general, preferentemente diaminas y/o alcanodíoles con 2 a 10 átomos de C en el resto alquileo, 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 oxialquileo, preferentemente oligo-polioxipropilenglicoles correspondientes, utilizándose en algunas formas de realización preferidas también mezclas de los extensores de cadena. Como extensores de cadena preferidos se utilizan 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). Más preferentemente como extensores de cadena se utilizan etilenglicol, propanodiol, butanodiol y hexanodiol, de manera especialmente preferente etilenglicol y butanodiol.

25 Preferentemente se utilizan catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos 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, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como en particular compuestos metálicos orgánicos tales como ésteres de ácido tánico, compuestos de hierro preferentemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferentemente diacetato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos preferentemente diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se utilizan preferentemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuestopolihidroxílico.

30 Además de catalizadores se agregan a los componentes preferentemente también coadyuvantes. Coadyuvantes preferidos son sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, agentes de nucleación, coadyuvantes de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizadores frente a la hidrólisis, la luz, el calor, la oxidación o el cambio de color, agentes protectores frente a la degradación microbiana, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes.

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

40 Además de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos, tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, grafito que puede expandirse (grafito expansible), óxido de aluminio hidratado, 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 agentes ignífugos, tales como polifosfatos de amonio y melamina así como eventualmente almidón, para la ignifugación de los materiales esponjados rígidos de poliuretano producidos de acuerdo con la invención.

45 Como agentes ignífugos libres de halógeno líquidos adicionales pueden usarse etanfospionato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros.

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

termoplástico.

Para el ajuste del peso molecular se utilizan preferentemente compuestos monofuncionales reactivos frente a isocianato, más preferentemente monoalcoholes.

5 La producción de los TPU se realiza generalmente de acuerdo con procedimientos habituales, preferentemente por medio de instalaciones de cinta transportadora o prensas extrusoras de reacción.

10 Los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo se basan preferentemente en un plástico que presenta una polaridad menor que el TPU utilizado. Preferentemente se basan en poliestireno o polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). En una forma de realización preferida se utilizan como cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo las denominadas microesferas expansibles. Las microesferas expansibles son
15 microesferas huecas que se componen de una envuelta de plástico delgada preferentemente de poliacrilonitrilo o copolímeros del mismo. Estas microesferas huecas están cargadas con gas o líquidos de bajo punto de ebullición, preferentemente con hidrocarburos. Mediante la temperatura de acción en el procesamiento termoplástico se produce un reblandecimiento de la envuelta de plástico y, al mismo tiempo, una expansión del gas encerrado. De este modo 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] (Stare Thermal Analysis System empresa Mettler Toledo; tasa de calentamiento $20\text{ }^\circ\text{C/min}$). La densidad TMA es en este sentido la densidad mínima alcanzable a una temperatura determinada T_{max} a presión normal, antes de que las microesferas se derrumben.

20 Los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo utilizados de acuerdo con la invención presentan preferentemente un diámetro entre $20\text{ }\mu\text{m}$ y $40\text{ }\mu\text{m}$. Los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo de este tipo pueden obtenerse por ejemplo en Akzo Nobel, Casco Products GmbH, Essen bajo la marca Expancel®. Preferentemente, estos cuerpos huecos de plástico permanecen cerrados en las condiciones de reacción y más del 80 %, preferentemente más del 90 %, más preferentemente más del 95 % de los cuerpos huecos de plástico M utilizados se expanden hasta un tamaño de menos de $200\text{ }\mu\text{m}$.

25 Se comprobó sorprendentemente que mediante el uso de cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo con una densidad TMA inferior a 10 kg/m^3 , preferentemente de $2\text{--}10\text{ kg/m}^3$ y en particular preferentemente de $2\text{--}7\text{ kg/m}^3$, en forma de polvo o en forma de mezcla madre, puede observarse una estructura celular especialmente fina, una represión de la formación de burbujas y ninguna formación de sitios de hundimiento y además el intervalo de procesamiento, por ejemplo con respecto a la temperatura, era claramente mayor, de modo que se prefieren especialmente microesferas con una densidad TMA de este tipo. En una forma de realización
30 preferida adicional, los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo presentan una distribución del tamaño de partícula bimodal. A este respecto se seleccionan tamaños de partícula de modo que sea posible una ocupación espacial lo más óptima posible de las partículas expandidas y con ello se obtenga una densidad lo más baja posible de la espuma híbrida de acuerdo con la invención.

35 El contenido en cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo en la mezcla depende de la densidad buscada de los TPU expandidos. Preferentemente, por 100 partes en peso del TPU o combinación de TPU que va a expandirse, es decir, a espumarse, se utilizan 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 plástico M cargados con agente expansivo expansibles de acuerdo con la invención.

40 Se prefieren especialmente materiales esponjados híbridos de acuerdo con la invención, que, con respecto al peso total de poliuretano termoplástico (TPU) utilizado preferentemente en la producción, cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo y agente expansivo T químico o físico, que suma hasta el 100 % en peso, están basados en del 75 % en peso al 99 % en peso, preferentemente entre el 80 % en peso y el 98 % en peso, de manera especialmente 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 cuerpos huecos de plástico M cargados con agente
45 expansivo y del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % en peso al 3 % en peso de agente expansivo T químico o físico. A este respecto, en este cálculo se tiene en cuenta sólo el peso del polímero termoplástico de diisocianatos A), compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos B) y agentes de extensión de cadena C), no se tienen en cuenta en este cálculo otros polímeros eventualmente presentes, o coadyuvantes y/o aditivos habituales, tales como agentes protectores frente a UV, agentes ignífugos, cargas o plastificantes. A este
50 respecto se ajusta preferentemente una densidad de 50 a 500 g/l, de manera especialmente preferente de 100 a 300 g/l y en particular de 110 a 200 g/l.

Un lote de microesferas contiene 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 portador, preferentemente portadores termoplásticos, preferentemente EVA (etileno-acetato de vinilo).
55

En una forma de realización preferida adicional se usan como cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo, cuerpos de poliestireno microgranulados, cargados con agente expansivo, que presentan preferentemente un diámetro máximo de $150\text{ }\mu\text{m}$. Estas partículas se conocen y se utilizan habitualmente para la

producción de poliestireno expandido (EPS).

Además, pueden añadirse al TPU y/o a los cuerpos huecos de plástico M, para la mejora de propiedades adicionales, aditivos correspondientes, también denominados coadyuvantes, por ejemplo absorbedores para la protección contra la luz UV y la luz visible, agentes ignífugos y plastificantes.

5 En una forma de realización preferida adicional se añade al TPU y/o preferentemente a los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo, antes de mezclarse con el TPU, un antiadherente, para evitar la adherencia entre los cuerpos huecos M y el TPU en particular durante y después del estirado. Como antiadherente pueden usarse sustancias habituales, tal como se mencionan por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyuretane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.9. De manera especialmente preferente se utilizan como antiadherente ceras, grasas y/o aceites. En una forma de realización especialmente preferida se utilizan, además de los agentes expansivos utilizados en los cuerpos huecos de plástico M, agentes expansivos T químicos y/o físicos que no están incluidos en los cuerpos de polímero. Como agentes expansivos químicos se denominan a este respecto aquellas sustancias que durante la producción de la espuma híbrida de acuerdo con la invención desprenden gases con descomposición térmica, preferentemente hidrogenocitratos, hidrogenocarbonatos o azodicarbonamidas, tales como Celegoene®, Tracel®, Hydrocerol®. Por agentes expansivos físicos se entiende sustancias, preferentemente líquidos que no reaccionan, que se evaporan durante la producción de la espuma híbrida de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida se utiliza sólo al menos un agente expansivo químico, en otra forma de realización preferida se utiliza sólo al menos un agente expansivo físico y en una tercera forma de realización preferida se utiliza tanto al menos un agente expansivo químico como al menos un agente expansivo físico.

De manera especialmente preferente se utiliza como agente expansivo T una combinación de hidrogenocitrato de sodio e hidrogenocarbonato de sodio. Los agentes expansivos químicos y/o físicos se incluyen en un lote, preferentemente también en portadores termoplásticos, tales como por ejemplo EVA (etileno-acetato de vinilo). En una forma de realización incluido en un lote quiere decir, también denominado un lote de agente expansivo T, que se prepara un concentrado del agente expansivo T químico y/o físico en un portador termoplástico y el agente expansivo T se alimenta entonces de esta forma durante la producción para la producción de la espuma híbrida.

Para la producción de las espumas híbridas de acuerdo con la invención, el TPU y los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo así como eventualmente el agente expansivo T adicional, eventualmente como lote, se mezclan y se procesan de manera termoplástica para dar los cuerpos moldeados deseados. Esto puede realizarse por ejemplo por medio de fundición inyectada, sinterización o por medio de extrusión. Mediante la temperatura durante el procesamiento termoplástico se produce una expansión de las microesferas expansibles y por lo tanto, la formación de los TPU expandidos. Preferentemente, la masa fundida se lleva continuamente al molde deseado y se solidifica o recristaliza.

El mezclado de los TPU o las combinaciones de TPU con los cuerpos huecos de plástico M puede realizarse en mezcladoras de granulado de plástico sencillas tales como por ejemplo mezcladoras de movimiento asimétrico con o sin aplicación previa del 0,05 - 2 % de aglutinante, por ejemplo aceite de parafina o aceite mineral. El mezclado de los TPU o las combinaciones de TPU con mezclas madre de los cuerpos huecos de plástico M puede realizarse así mismo en mezcladoras de granulado de plástico, preferentemente mezcladores de movimiento asimétrico, a máquina o en sencillas cajas de plástico a mano para dar una denominada combinación seca. TPU, cuerpos huecos de plástico M y agente expansivo T se dosifican preferentemente también por medio de dosificaciones adecuadas por separado en la máquina de procesamiento.

Los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo se añaden en una forma de realización preferida al TPU después de su producción. Sin embargo, es también posible añadir los cuerpos huecos de plástico M a los componentes de partida correspondientes, ya para la formación del TPU. Después de realizarse el mezclado del TPU con los cuerpos huecos de plástico M y eventualmente el agente expansivo T adicional se realiza la espumación del TPU, preferentemente en o directamente después del segmento final del aparato de mezclado, preferentemente en la tobera de la prensa extrusora o después de la salida.

En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo con el poliuretano termoplástico TPU directamente en la instalación en la que se lleva a cabo el procesamiento termoplástico. A este respecto se realiza eventualmente la alimentación del agente expansivo T adicional preferentemente a la unidad de plastificación de la máquina de procesamiento.

La espuma híbrida de acuerdo con la invención puede obtenerse, en función de la realización de la prensa extrusora usada, preferentemente por ejemplo como barra, tubo flexible, lámina, placa o bloque.

55 La temperatura en el aparato de reacción, preferentemente en la prensa extrusora, se selecciona en una forma de realización preferida ablandando los cuerpos huecos de plástico M y en la tobera o inmediatamente después de la salida de la máquina se expanden y de modo que ésta, eventualmente, se encuentre por encima del punto de descomposición del agente expansivo T añadido opcionalmente, preferentemente se encuentre por encima de la

- temperatura de evaporación del agente expansivo T. Mediante el ajuste de una alta contrapresión en la prensa extrusora, la masa en la prensa extrusora en una forma de realización preferida en primer lugar no se espuma o sólo se espuma poco. Mediante la disminución de la contrapresión y el control de la temperatura en las zonas de extremo de la prensa extrusora se consigue en formas de realización preferidas en estas zonas de extremo o a la salida, una espumación completa. En una forma de realización preferida el intervalo de densidad de la espuma obtenida en esta etapa de procesamiento asciende a aproximadamente de 50 g/l a 500 g/l preferentemente de 100 g/l a 300 g/l y en particular de 110 a 200 g/l.
- De acuerdo con la invención se estira la espuma al menos de manera monoaxial en al menos un 10 %, preferentemente del 100 al 500 %, de manera especialmente preferente del 200 al 400 %. El estirado (denominado como sinónimo en la bibliografía a veces también como "alargamiento") se realiza de manera en sí conocida. De manera especialmente preferente se estira la espuma de manera biaxial, preferentemente con un ángulo de 60 a 120°, de manera especialmente preferente de 80 a 100°. A este respecto el estirado se efectúa a lo largo de los ejes preferentemente en la relación 2 : 1 a 5 : 1 y el estirado transversal en la relación de 2 : 1 a 5 : 1. De manera especialmente preferente se lleva a cabo un estirado de 3 : 1 a 5 : 1.
- El estirado puede efectuarse preferentemente en los siguientes aparatos: extensor longitudinal, extensor transversal, extensor longitudinal / transversal, extensor en rombo, extensor de rebobinado. Éste se lleva a cabo preferentemente a una temperatura por debajo de la temperatura de reblandecimiento de los polímeros y por debajo de la temperatura de espumación de los agentes expansivos, en una forma de realización preferida del al menos un agente expansivo.
- Sorprendentemente se descubrió que después del, en particular con el uso de agente expansivo T, se obtiene un material muy blando, altamente elástico, que tiene un excelente comportamiento de recuperación. Los cuerpos huecos de plástico M se encuentran a este respecto preferentemente en forma de esferas de celda cerrada en la matriz de TPU. En una forma de realización preferida, después del estirado no existe adherencia alguna o sólo aún una pequeña adherencia entre el TPU y los cuerpos huecos M.
- La espuma híbrida elástica tiene en una forma de realización preferida un alargamiento de rotura de al menos el 200 %, de manera especialmente preferente de aproximadamente el 700 % al 1000 %, midiéndose de acuerdo con la norma DIN 53504. Después del estirado no es necesario emplear fuerza elevada alguna para el alargamiento ya en intervalo inicial, sino que la espuma tiene una curva de fuerza/alargamiento casi lineal hasta el intervalo de hasta preferentemente el 500 %, es decir, que la desviación de la curva de fuerza-alargamiento con respecto a la línea que une la fuerza al 500 % de alargamiento con el origen del sistema de coordenadas, sólo asciende a como máximo el 10 % del valor de fuerza al 500 % de alargamiento. A este respecto la espuma híbrida de acuerdo con la invención presenta preferentemente una tensión al 100 % de alargamiento de menos de 0,5 MPa y al 200 % de alargamiento de menos de 1 MPa, de manera especialmente preferente al 100 % de alargamiento de menos de 0,25 MPa y al 200 % de alargamiento de menos de 0,35 MPa. Además, la espuma híbrida de acuerdo con la invención presenta un límite elástico de al menos el 150 %, de manera especialmente preferente el 200 % y en particular el 250 %. A este respecto por "límite elástico" se entiende el alargamiento con el que después de la descarga permanece una deformación del 0,2 %. En una forma de realización preferida se entiende por deformación el estiramiento de la longitud en la dirección de alargamiento, con respecto a la longitud existente antes del alargamiento.
- Las espumas de acuerdo con la invención se caracterizan por una matriz blanda, altamente elástica, así como por una estructura esencialmente de celda cerrada. A este respecto esencialmente de celda cerrada significa que más del 60 % de las celdas están cerradas. En una forma de realización preferida al menos el 80 % de las microesferas se encuentran como celdas de celda cerrada.
- Preferentemente la espuma híbrida de acuerdo con la invención presenta una dureza Shore A de menos de 75, de manera especialmente preferente menos de 70. Preferentemente, el TPU usado para la producción de la espuma híbrida tiene una dureza Shore A entre 15 y 75, más preferentemente entre 20 y 70.
- En una forma de realización especialmente preferida se cubre la espuma híbrida elástica de acuerdo con la invención al menos por un lado con un tejido, preferentemente un tejido textil, por ejemplo mediante pegado o laminación en el material aún no endurecido.
- La espuma híbrida de acuerdo con la invención puede entonces procesarse, por ejemplo mediante soldadura, para dar el artículo definitivo, por ejemplo una prenda de vestir.
- Las espumas de acuerdo con la invención se caracterizan en particular como materiales funcionales en la industria deportiva, la industria de la zapatería y la industria de la confección para la producción de artículos aislantes térmicos. Además de una baja dureza y un excelente comportamiento de alargamiento, los materiales esponjados híbridos de acuerdo con la invención se caracterizan por un excelente comportamiento de aislamiento, una excelente estabilidad frente a UV, una sensación agradable al tacto y una alta resistencia frente a la hidrólisis y a los síntomas del envejecimiento, tales como por ejemplo la pérdida de propiedades mecánicas, en particular en agua salada. En particular, gracias a la alta resistencia a UV son posibles también para usos expuestos a UV materiales esponjados híbridos de color claro o blancos. También, el material esponjado híbrido de acuerdo con la invención,

debido a las propiedades termoplásticas, puede procesarse sin costuras. Posibilidades de uso son por lo tanto todos los tipos de prendas de vestir que son apropiadas para el uso en el agua y sobre el agua, tales como trajes de surf, trajes de buceo, trajes de natación, así como guantes, cubrecabezas y escaupines. Es por lo tanto objeto de la presente invención también una prenda de vestir de este tipo. Si está contenido un agente ignífugo, los materiales de acuerdo con la invención pueden utilizarse también como trajes de salvamento marítimo. Además del uso en la industria de la confección, las espumas híbridas de acuerdo con la invención pueden utilizarse por ejemplo en el equipamiento interior de medios de transporte, tal como por ejemplo automóviles y aviones, por ejemplo como revestimiento de paredes o de puertas, reposabrazos, palanca de cambios o salpicadero, o en la industria de los muebles. Además, los objetos de acuerdo con la invención pueden utilizarse también como embalajes aislantes térmicos y amortiguadores o en parte envolturas de objetos, por ejemplo para objetos electrónicos, tales como ordenadores portátiles y teléfonos móviles. En esta aplicación es ventajosa sobre todo la elevada capacidad de estirado del material así como el procesamiento sin costuras, mediante lo cual el material tampoco tiene que retirarse al abrirse por ejemplo un teléfono móvil u ordenador para su uso.

Ejemplos

15 Materiales de partida

- Isocianato 1: 4,4'-diisocianatodifenilmetano
- Poliol1: politetrahidrofurano con un índice de OH de 56
- Poliol 2: politetrahidrofurano con un índice de OH de 112
- Poliol 3: poliesterol a base de ácido adípico, butanodiol y etanodiol (1 : 1) y un índice de OH de 56
- 20 EC1: 1,4-butanodiol
- Plast1: dibenzoato de dipropilenglicol (plastificante)
- TPUad1: TPU a base de poliesterol (ácido adípico, butanodiol) índice de OH 46, 1,4-butanodiol, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, con una dureza Shore A de 95
- Estab1: fenol con impedimento estérico (agente oxidante)
- 25 Estab2: polímero-carbodiimida (estabilizador frente a la hidrólisis)
- Estab3: concentrado antioxidante en TPU
- UV1: derivados de benzotriazol (estabilizador frente a UV)
- Cera1: bisestearilamida (lubricante)
- Cera2: concentrado de lubricante en TPU
- 30 AgEx1: concentrado de hidrogenocitrato de sodio (32 %) e hidrogenocarbonato de sodio (24 %) en copolímero de etileno-acetato de vinilo (E-VA)
- Polímero1: microesferas de PS/SAN en EVA

Las abreviaturas tienen en este sentido el siguiente significado

- 35 EC: extensor de cadena
- PS: poliestireno
- SAN: estireno-acrilonitrilo

A partir de los materiales de partida se producen los TPU 1 a 3 que pueden verse en la tabla 1.

Tabla 1

	TPU 1 (Partes en peso)	TPU 2 (Partes en peso)	TPU 3 (Partes en peso)
Poliol 1	34,24		
Poliol 2	34,24		
Poliol 3		50,74	49,41
Isocianato 1	25,47	19,28	8,42
EC1	4,52	4,57	0,54
Plast1		25,00	16,70
TPUad1			21,18
Estab1	1,00		
Estab2		0,41	
Estab3			1,67
UV1	0,50		
Cera2			1,25

Instrucciones de procedimiento generales para la producción de los TPU

Los poliols (Poliol 1 - 3) se mezclaron con agitación con EC1. Después del posterior calentamiento de la disolución hasta 80 °C se añadieron Isocianato1 así como eventualmente los aditivos expuestos en las formulaciones y se agitó hasta que la disolución fuera homogénea. La mezcla de reacción se calentó y se coló entonces sobre una mesa calentada, recubierta con teflón. La corteza de colada se templó durante 12 h a 110 °C y a continuación se granuló.

Extrusión

En los ejemplos comparativos C1 - C3 se mezclaron los TPU 1-3 obtenidos en cada caso con un 0,5 % en peso de Cera1 y se procesaron en una prensa extrusora de un solo husillo Brabender para dar barras.

En los ejemplos de acuerdo con la invención E1 - E3 se mezclaron los TPU 1-3 obtenidos así mismo en cada caso con un 0,5 % en peso de Cera1, así como un 2,5 % en peso de AgEx1 y un 7,5 % en peso de Polímero1 y se extruyeron como combinación seca con la siguiente prensa extrusora:

Prensa extrusora: Brabender Plasti-Corder PLE 331

Relación UD: L=25 D

Diámetro de husillo: D = 19 mm

Relación de compresión del husillo: 3:1

Tobera: tobera redonda

Tipo de extrusión: barra

Las condiciones más detalladas de extrusión se desprenden de la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Nº	Composición	Perfil de temperatura [°C]				VG [rpm]	MG [Nm]	Observaciones
		Z 1	Z 2	Z 3	Z 4			
C1	TPU1 + 0,5 % de Cera1	190	190	190	190	15	18	Barra compacta, homogénea
C2	TPU2 + 0,5 % de Cera1	170	175	175	170	25	30	Barra compacta, homogénea
C3	TPU3 + 0,5 % de Cera1	150	160	155	150	17	17	Barra compacta, homogénea
E1	TPU1 + 7,5 % de Polímero1 + 2,5 % de AgEx1 + 0,5 % de Cera1	165	170	170	160	40	33	Barra espumada, homogénea
E2	TPU2 + 7,5 % de Polímero1 + 2,5 % de AgEx1 + 0,5 % de Cera1	160	165	165	160	40	15	Barra espumada, muy homogénea
E3	TPU3 + 7,5 % de Polímero1 + 2,5 % de AgEx1 + 0,5 % de Cera1	150	160	155	150	40	10	Barra espumada, muy homogénea

VG = Velocidad de giro, MG = momento de giro en el husillo

De la tabla 3 se desprenden propiedades mecánicas de los TPU usados sin el estirado de acuerdo con la invención y sin adición de las microesferas (Polímero 1) medidas en placas de fundición inyectada.

Tabla 3

Ensayo		C1	C2	C3
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: Norma DIN 53505				
Resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y tensión: Norma DIN 53504				
Resistencia al desgarre progresivo: Norma DIN ISO 34-1, B (b)				
Densidad: Norma DIN 53479				

ES 2 522 821 T3

De la tabla 4 se desprenden propiedades mecánicas de los TPU de acuerdo con la invención medidas en secciones de barra espumadas, estiradas previamente, de acuerdo con la invención siguiendo las normas DIN:

Tabla 4

Ensayo		E1	E2	E3	E3
TPU		TPU1	TPU2	TPU3	TPU3
Estirado		200 % de estiramiento previo	200 % de estiramiento previo	200 % de estiramiento previo	400 % de estiramiento previo
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

- 5 De los valores de la tabla 4 se desprenden las propiedades ventajosas de los TPU estirados de acuerdo con la invención, concretamente una baja densidad, fácil capacidad de estirado, es decir, sólo debe emplearse una pequeña fuerza para alargar las muestras.

REIVINDICACIONES

1. Espuma híbrida elástica a base de
- 5 a) al menos un poliuretano termoplástico (TPU)
 b) cuerpos huecos de plástico, preferentemente cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo, y eventualmente
 c) al menos un agente expansivo T físico y/o químico adicional y eventualmente
 d) coadyuvantes y aditivos,
 estando estirada la espuma híbrida al menos de manera monoaxial, preferentemente al menos en la relación de 2:1, de manera especialmente preferente en la relación de 3:1.
- 10 2. Espuma híbrida de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** está estirada de manera biaxial.
3. Espuma híbrida elástica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque**, con respecto al peso total de TPU termoplástico, cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo, agente expansivo T químico o físico, que suma hasta el 100 % en peso, está basada en del 75 al 99 % en peso de poliuretano termoplástico, del 1 al 20 % en peso de cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo y del 0 al 5 % en peso de agente expansivo T químico y/o físico.
- 15 4. Espuma híbrida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el alargamiento de rotura de acuerdo con la norma DIN 53504 asciende al menos al 200 %.
5. Espuma híbrida de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la dureza Shore A del TPU utilizado asciende a menos de 75, preferentemente menos de 70.
- 20 6. Espuma híbrida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la tensión al 100 % de alargamiento asciende a menos de 0,5 MPa y al 200 % de alargamiento asciende a menos de 1 MPa.
7. Espuma híbrida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el TPU contiene antiadherente, preferentemente una cera, una grasa o un aceite.
- 25 8. Espuma híbrida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el TPU contiene un plastificante, preferentemente un plastificante del grupo de los ftalatos, benzoatos, ésteres de glicerol o ésteres de ácido cítrico.
9. Espuma híbrida de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** sus celdas de espuma son esencialmente de celda cerrada y presentan preferentemente un diámetro de celda inferior a 200 µm.
- 30 10. Procedimiento para la producción de materiales esponjados híbridos elásticos en el que se mezcla poliuretano termoplástico con cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo y eventualmente agente expansivo T químico o físico así como eventualmente coadyuvantes y aditivos adicionales, los cuerpos huecos de plástico M cargados con agente expansivo y el agente expansivo T químico y/o físico se llevan a expansión y el material híbrido expandido obtenido se estira al menos de manera monoaxial.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el estirado se realiza mediante un extensor longitudinal, extensor transversal, extensor longitudinal / transversal, extensor en rombo o extensor de rebobinado.
12. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** el estirado asciende al menos a del 200 % al 400 %.
- 40 13. Pieza de mobiliario o decoración interior de un medio de transporte, que contiene un material esponjado híbrido elástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
14. Embalaje que contiene un material esponjado híbrido elástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.