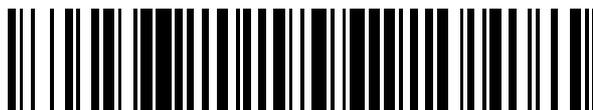


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 848**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011 E 11784991 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2640761**

54 Título: **Cuerpos de moldeo de poliuretano dimensionalmente estables con baja densidad**

30 Prioridad:

**16.11.2010 WO PCT/CN2010/078781**

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:

**KAMM, ANDRE;  
LIANG, DONG;  
TANG, ZHIZHONG y  
HU, LIHUA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 522 848 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**

Cuerpos de moldeo de poliuretano dimensionalmente estables con baja densidad

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano con una densidad de pieza de moldeo como máximo de 450 g/l en el que se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) poliesteroles, (c) agentes expansivos, (d) aditivos de apertura de célula, seleccionados del grupo constituido por homo- o copolímeros basados en acrilato de etilhexilo, polibutadieno, poliisobuteno y diorganosiliconas o mezclas de dos o más de estos aditivos (e) estabilizadores de célula basados en silicona y dado el caso (f) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes reticulantes, (g) catalizadores y (h) otros coadyuvantes y/o aditivos, dando una mezcla de reacción, se carga en un molde y se deja reaccionar dando un cuerpo de moldeo de espuma de poliuretano. Además la presente invención se refiere a cuerpos de moldeo de poliuretano que se obtienen según un procedimiento de este tipo y al uso de estos cuerpos de moldeo como suelas de zapato, volantes, asientos o reposabrazos.

En el curso de los últimos años se constata una tendencia a suelas de zapatos más ligeras. La reducción de la densidad en suelas de zapato de poliuretano conduce sin embargo a problemas con la estabilidad dimensional de los cuerpos de moldeo. Esto significa que toda la suela se reduce o bien el material de superficie de la suela de zapato sufre por zonas que se contraen.

Para mejorar la estabilidad dimensional de poliuretano se discuten en la bibliografía distintas posibilidades. Por ejemplo, el documento DE 2402734 describe la preparación de espumas integrales de poliuretano en las que se mezcla un prepolímero basado en poliésterol con un componente polioliol basado en polieteroles. Es desventajoso con sistemas de poliuretano así preparados, que sufran las propiedades mecánicas por la incompatibilidad de poliéster y polieteroles y no se pueda evitar una contracción de las espumas integrales de poliuretano.

Otra posibilidad descrita en la bibliografía es el uso de polioles de injerto o poliméricos. Así el documento EP 1042384 describe la preparación de suelas de zapato estables dimensionalmente de baja densidad basadas en polieterol con el uso de grandes cantidades de poliéster-polioles de injerto. Son desventajosas en este procedimiento las propiedades mecánicas claramente peores en comparación con suelas de zapatos basadas en poliésterol. Además la alta proporción de polieteroles poliméricos provoca desventajas en la viscosidad del componente polioliol.

En los documentos EP 1790675 y EP 1756187 se describe el uso de polioles poliméricos basados en poliesteroles en un poliésterpoliuretano. Mediante la mayor viscosidad de grandes cantidades de poliéster-polioliol polimérico se procesan estos sistemas más difícilmente. Además los documentos EP 1790675 y EP 1756187 dan a conocer el uso de polioles poliméricos basados en polieterol en sistemas de poliésterol-poliuretano. Los documentos muestran un ejemplo comparativo, que con uso de polieteroles poliméricos conduce a una espuma integral con superficie insuficiente y estructura de célula gruesa.

El documento EP 0795572 A2 da a conocer un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano y su uso como suelas de zapato. En los ejemplos 1 a 4 del documento EP 0795572 A2 se dan a conocer composiciones que contienen un prepolímero de poliisocianato, un poliésterpolioliol, un agente expansivo, un alargador de cadena, un catalizador y como aditivo dimetilpolisiloxano.

Fue objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano con una densidad inferior a 450 g/l, de forma particular una espuma integral de poliuretano, que no presentara en o inmediatamente tras su preparación ninguna contracción y presentara una constitución de superficie sobresaliente.

Este objetivo se consigue con un procedimiento para la fabricación de cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano con una densidad de pieza de moldeo como máximo de 450 g/l en el que se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) poliesteroles, (c) agentes expansivos, (d) aditivos de apertura de célula, seleccionados del grupo constituido por homo- o copolímeros, basados en acrilato de etilhexilo, polibutadieno, poliisobuteno y diorganosiliconas o mezclas de dos o varios de estos aditivos (e) estabilizadores de célula basados en silicona y dado el caso (f) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes reticulantes, (g) catalizadores y (h) otros coadyuvantes y/o aditivos, dando una mezcla de reacción, se carga en un molde y se deja reaccionar dando un cuerpo de moldeo de espuma de poliuretano.

Como cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano se designan en el marco de la invención espumas de poliuretano que se fabrican en un molde. Como espumas integrales de poliuretano en el sentido de la invención se entiende espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 con una zona de borde que presenta de forma condicionada por el proceso de conformado una densidad mayor que el núcleo. La densidad aparente total media determinada en el núcleo y la zona de borde se encuentra a este respecto preferiblemente en 80 g/l a 450 g/l preferiblemente de 150 g/l a 400 g/l, con especial preferencia de 180 g/l a 350 g/l y de forma particular de 200 a 300 g/l. Debido a que también espumas integrales de poliuretano se fabrican en un molde, los cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano comprenden también espumas integrales de poliuretano.

Los poliisocianatos orgánicos y/o modificados (a) usados para la preparación de cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención comprenden los isocianatos (componente a-1) di- o polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos del estado de la técnica así como mezclas discrecionales de los mismos. Son ejemplos metanodifenildiisocianato monomérico (MMDI), como 4,4'-metanodifenildiisocianato, 2,4'-metanodifenildiisocianato, las mezclas de metanodifenildiisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares del metanodifenildiisocianato (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI) o mezclas de los isocianatos citados.

Se usa preferiblemente 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferiblemente puede contener de 0 a 20% en peso de 2,4'-MDI y pequeñas cantidades, hasta por ejemplo 10% en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato- o uretonimina. Se pueden usar también pequeñas cantidades de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI polimérico). La cantidad total de estos poliisocianatos de alta funcionalidad no debería superar 5% en peso del isocianato usado.

El componente poliisocianato (a) se usa preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato se pueden obtener haciendo reaccionar poliisocianatos (a-1) descritos previamente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100° C, preferiblemente a aproximadamente 80° C, con polioles (a-2), dando prepolímeros.

Los polioles (a-2) son conocidos por el especialista en la técnica y se describen por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, tomo 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. Preferiblemente se usan a este respecto como polioles (a-2) los poliesteres descritos en b).

Dado el caso se añaden a los poliesteres citados en la preparación de prepolímeros de isocianato alargadores de cadena o agentes de reticulación habituales. Tales sustancias se describen a continuación en f).

Como poliesteres b) se usan poliesteres con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato. Preferiblemente los poliesteres b) presentan un peso molecular medio numérico mayor de 450 g/mol, con especial preferencia mayor de 500 hasta menor de 12000 g/mol y de forma particular de 600 a 8000 g/mol.

Se pueden preparar poliesterpolioles, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en cuenta, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar a este respecto tanto individualmente como también en mezcla entre sí. En lugar de ácidos dicarboxílicos libres se pueden usar también los derivados de ácidos dicarboxílicos correspondientes como, por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferiblemente se usan mezclas de ácido dicarboxílico de ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidades de, por ejemplo, 20 a 35:35 a 50:20 a 32 partes en peso, y de forma particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di- y polihidroxílicos, de forma particular dioles son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Se pueden usar además poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo, ε-caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω-hidroxycaproico.

Para la preparación de los poliesterpolioles se pueden policondensar los ácidos policarboxílicos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo, aromáticos y preferiblemente alifáticos y alcoholes polihidroxílicos sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, normalmente en una atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros, en la masa fundida a temperaturas de 150 a 250° C, preferiblemente de 180 a 220° C, dado el caso con presión reducida, hasta el índice de ácido deseado, que es preferiblemente menor de 10, con especial preferencia menor de 2. Según una forma de realización preferida se policondensa como mezcla de esterificación a las temperaturas citadas anteriormente hasta un índice de ácido de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30, a presión normal y a continuación a una presión inferior a 50 kPa (500 mbar), preferiblemente de 5 a 15 kPa (de 50 a 150 mbar). Como catalizadores de esterificación se tienen en cuenta, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. La policondensación se puede llevar a cabo sin embargo también en fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o de arrastre como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno hasta la destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la preparación de poliesterpolioles se policondensan los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados y alcoholes polihidroxílicos de forma ventajosa en relación molar de 1:1 a 1:8, preferiblemente de 1:1,05 a 1,2.

Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4, de forma particular de 2 a 3, y un peso molecular medio numérico de 480 a 3000, preferiblemente de 1000 a 3000 g/mol.

Como poliesteres son adecuados además poliesteres modificados con polímero, preferiblemente poliesteres de injerto. A este respecto se trata de un poliesterol polimérico que normalmente presenta un contenido en polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 55% en peso, con especial preferencia

- de 15 a 50% en peso y de forma particular de 20 a 40% en peso. Estos poliesteroles poliméricos se describen, por ejemplo, en los documentos WO 05/098763 y EP-A-250351 y se preparan normalmente mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicos adecuados, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida, en un poliesterol que sirve como soporte de injerto. Las cadenas laterales se generan por lo general mediante transferencia de radicales de cadenas poliméricas en crecimiento sobre poliesteroles o polieteroles. El poliesterol polimérico contiene además del copolimerizado de injerto sobre todo los homopolímeros de olefinas, dispersados en poliesterol no modificado.
- En una forma de realización preferida se usan como monómeros acrilonitrilo, estireno, preferiblemente acrilonitrilo y estireno. Los monómeros se polimerizan dado el caso en presencia de otros monómeros, de un macrómero, es decir de un poliol insaturado, polimerizable por radicales, de un moderador y con uso de un iniciador por radicales, principalmente compuestos azo o peróxidos, en un poliesterol o polieterol como fase continua. Este procedimiento se describe por ejemplo en los documentos DE 111394, US 3304273, US 3383351, US 3523093, DE 1152536 y DE 1152537.
- Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros en la cadena de copolímero. De este modo se forman copolímeros de bloques con un bloque de poliéster- y uno de poli(acrilonitrilo-estireno), que actúan en la interfase de fase continua y fase dispersa como mediador de fases y evita la aglomeración de las partículas de poliesterol poliméricas. La proporción de los macrómeros es normalmente de 1 a 20% en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.
- Si está contenido poliol polimérico este se presenta preferiblemente junto con otros poliesteroles. Con especial preferencia la proporción de poliol polimérico es mayor de 5% en peso, referido al peso total del componente (b). Los poliesteroles poliméricos pueden estar contenidos, por ejemplo, referido al peso total del componente (b), en una cantidad de 7 a 90% en peso o de 11 a 80% en peso.
- Además de poliesteroles (b) se pueden usar también otros polioles con un peso molecular medio numérico de más de 500 g/mol, por ejemplo, polieteroles. A este respecto la proporción de polioles adicionales es preferiblemente inferior a 40% en peso, con especial preferencia menor de 20% en peso, con muy especial preferencia menor de 10% en peso y de forma particular 0% en peso, referido al peso total en poliesteroles (b) y los polioles adicionales.
- Además se añaden en la fabricación de cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano agentes expansivos c). Estos agentes expansivos c) pueden contener agua. Como agentes expansivos c) se pueden usar además de agua también compuestos de acción química y/o física adicionales generalmente conocidos. Por agentes expansivos químicos se entiende compuestos que forman mediante reacción con isocianato productos en forma de gas, como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por agentes expansivos físicos se entiende compuestos que se disuelven o emulsionan en las sustancias de uso de la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos como, por ejemplo, alcanos perfluorados, como perfluorohexano, hidrocarburos fluoroclorados y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de estos, por ejemplo, hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o hidrocarburos fluorados como Solkane<sup>®</sup> 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC. En una forma de realización preferida se usa como agente expansivo una mezcla que contiene al menos uno de estos agentes expansivos y agua, de forma particular agua como agente expansivo único. Si no se usa agua como agente expansivo se usan preferiblemente de forma exclusiva agentes expansivos físicos.
- El contenido en agua es en una forma de realización preferida de 0,1 a 2% en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso, con especial preferencia de 0,3 a 1,2% en peso, referido al peso total de los componentes a) a h).
- En una forma de realización preferida adicional se añaden a la reacción de los componentes a) a h) como agente expansivo adicional microesferas huecas que contienen los agentes expansivos físicos. Las microesferas huecas se pueden usar también en mezcla con los agentes expansivos citados previamente.
- Las microesferas huecas se componen normalmente de una envoltura de polímero termoplástico y están rellenas en el núcleo con una sustancia líquida de bajo punto de ebullición basada en alcanos. La fabricación de tales microesferas huecas se describe por ejemplo en el documento US 3615972. Las microesferas huecas presentan por lo general un diámetro de 5 a 50 µm. Ejemplos de microesferas huecas adecuadas se pueden adquirir con el nombre comercial Expancell<sup>®</sup> de la compañía Akzo Nobel.
- Las microesferas huecas se añaden en general en una cantidad de 0,5 a 5% en peso, referida al peso total de los componentes b), c) y f).
- Como aditivos (d) de apertura de célula se usan compuestos seleccionados del grupo constituido por homo- o copolímeros, preferiblemente copolímeros basados en acrilato de etilhexilo, polibutadieno, poliisobuteno y diorganosiliconas o mezclas de dos o más de estos aditivos de apertura de célula.
- A este respecto copolímeros basados en acrilato de etilhexilo y metacrilato de hidroxietilo se pueden obtener mediante copolimerización de acrilato de etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo y dado el caso otros monómeros copolimerizables con estos monómeros. Como monómeros copolimerizables adicionales se usan preferiblemente

acrilatos o metacrilatos. Son especialmente preferidos menos de 10% y de forma particular ningún monómero copolimerizable adicional. Preferiblemente estos copolímeros presentan un peso molecular medio numérico de 2000 a 200000 g/mol, con especial preferencia de 5000 a 75000 g/mol. En una forma de realización especial de la invención se usan homopolímeros de poli(acrilato de etilhexilo).

- 5 Se usa poliisobuteno preferiblemente en estado líquido. A este respecto se trata de poliisobutilenos con un peso molecular medio numérico preferiblemente de 300 a 3000 g/mol. Se conocen poliisobutilenos y se adquieren por ejemplo comercialmente con los nombres comerciales Oppanol® o Glisopal®. Se sintetiza poliisobuteno normalmente mediante polimerización catiónica de 2-metilpropeno con uso de ácidos de Lewis, como trifluoruro de boro o tricloruro de aluminio en combinación con agua o alcoholes.
- 10 Se obtienen polibutadienos mediante polimerización de 1,3-butadieno con catalizadores de Ziegler-Natta. Preferiblemente se usan a este respecto homopolímeros o copolímeros, partiendo de al menos 80% en moles de butadieno. A este respecto se usan preferiblemente aceites de polibutadieno. Estos son polibutadienos con un peso molecular medio numérico de 300 a 3000 g/mol, preferiblemente de 500 a 15000 g/mol. Los aceites de polibutadieno se conocen y se pueden adquirir comercialmente.
- 15 Las diorganosiliconas son polímeros de silicona en los que los átomos de silicio unidos por átomos de oxígeno portan preferiblemente respectivamente dos compuestos de hidrocarburo, como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo grupos fenilo, cíclicos o alifáticos lineales o de cadena ramificada, como grupos etilo o metilo, como restos orgánicos. Estos restos pueden ser iguales o distintos, preferiblemente se trata a este respecto de hidrocarburos no sustituidos. Se trata con especial preferencia en al menos el 80% en moles de los restos de restos de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada respectivamente con 1 a 20, preferiblemente 1 a 10 y con especial preferencia 1 a 4 átomos de carbono. A este respecto los diorganosiloxanos de acuerdo con la invención presentan preferiblemente un peso molecular medio ponderado de 161 a 100.000 g/mol, preferiblemente de 500 a 10.000 g/mol. Con especial preferencia estos compuestos presentan un carácter desestabilizante de la espuma y se pueden usar como antiespumantes en mezclas orgánicas. Tales productos se conocen, por ejemplo, con los nombres comerciales Worlee Add 373 N de la compañía Worlee Chemie GmbH.
- 20
- 25

La proporción de aditivos de apertura de célula (d) es preferiblemente de 0,2 a 3,5% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 2% en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes (b) a (h).

- Como estabilizadores de célula (e) basados en silicona se usan compuestos basados en silicona que reducen la tensión superficial de los poliésteres. Estos compuestos son compuestos que contienen una parte de molécula con unidades estructurales orgánicas de silicio y una parte de molécula con unidades de polioxialquileno. Se usan con especial preferencia como estabilizadores de célula (e) basados en silicona copolímeros de bloques de polisiloxano-polioxialquileno con una proporción de oxietileno de menos de 75% en peso, referida a la proporción total de unidades de polioxialquileno. Preferiblemente estos presentan unidades de poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno). Preferiblemente el peso molecular de las cadenas laterales de polioxialquilenos es al menos de 1000 g/mol de cadenas laterales. Estos compuestos son conocidos y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, tomo 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.4.2 y se pueden preparar, por ejemplo, mediante reacción de siloxano, por ejemplo polidimetilsiloxano, con polioxialquilenos, de forma particular poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno). A este respecto se pueden obtener copolímeros de bloques de polisiloxano-polioxialquileno que presentan la cadena de oxialquileno como grupo terminal o como una o varias cadenas laterales. Los estabilizadores de célula (e) basados en silicona pueden presentar grupos OH, pero estos están preferiblemente libres de grupos OH. Esto se puede conseguir usando como iniciadores para la preparación de polioxialquilenos alcoholes monohidroxílicos como butanol. Por ejemplo se pueden usar como estabilizadores de célula basados en silicona estabilizadores de espuma conocidos basados en siliconas, como Niox Silicone L 1501, L 1505, L 1540, L 1593, L 1602 o L 1609 de Monentive; Dabco® DC 193, Dabco® DC 3041, Dabco® DC 3042, Dabco® DC 3043, Dabco® DC 5000, Dabco® DC 5169, Dabco® DC 2525, Dabco® DC 2584 o Dabco® DC 5160 de la compañía Air Products; Tegostab® BF 2270, Tegostab® BF 2370, Tegostab® BF 2470, Tegostab® B 8110, Tegostab® B 8225, Tegostab® B 8255, Tegostab® B 8317, Tegostab® B 8325, Tegostab® B 8905, Tegostab® B 8946 PF, Tegostab® B 8948, Tegostab® B 8950, Tegostab® B 8952, Tegostab® B 8960 o Tegostab® B 8486 de la compañía Goldschmidt. En una forma de realización especialmente preferida de la invención se usa una combinación de un estabilizador de célula basado en silicona con un aditivo para la mejora de la estabilidad al cizallamiento. Tales estabilizadores de cizallamiento son conocidos, por ejemplo con los nombres comerciales Niox Silicone L 1540 de la compañía Monentive.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50

- A este respecto la proporción del estabilizador de célula basado en silicona es preferiblemente de 0,1 a 4% en peso, con especial preferencia de 0,2 a 3% en peso y de forma particular de 0,5 a 2,5% en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes (b) a (h).
- 55

- Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes reticulantes f) se usan sustancias con un peso molecular preferiblemente inferior a 450 g/mol, con especial preferencia de 60 a 400 g/mol, presentando los alargadores de cadena 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato y el agente reticulante 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Estos se pueden usar preferiblemente individualmente o en forma de mezclas. Preferiblemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, con especial preferencia de 60 a 300 y de forma
- 60

particular de 60 a 150. Se tienen en cuenta, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular basados en óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles citados previamente como moléculas iniciadoras. Se usan con especial preferencia como alargadores de cadena (f) monoetilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, glicerina o mezclas de los mismos.

En tanto sean de uso agentes de alargamiento de cadena, agentes reticulantes o mezclas de los mismos, se considera usar estos normalmente en cantidades de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 1,5 a 50% en peso y de forma particular de 2 a 40% en peso, referido al peso de los componentes b) y f).

Como catalizadores g) para la preparación de las espumas de poliuretano se usan preferiblemente aquellos que aceleran fuertemente la reacción de los poliesteroles b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y reticulantes f) con los poliisocianatos a) orgánicos dado el caso modificados. Son de citar, por ejemplo, amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilendiamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Igualmente se tienen en cuenta compuestos organometálicos, preferiblemente compuestos de estaño orgánicos como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos metálicos orgánicos se pueden usar solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) se trata de un éster, se usan preferiblemente exclusivamente catalizadores de amina.

Preferiblemente se usan de 0,001 a 5% en peso, de forma particular de 0,05 a 2% en peso de catalizador o bien combinación de catalizador, referido al peso del componente b).

A la mezcla de reacción para la fabricación de espumas de poliuretano se pueden añadir dado el caso también coadyuvantes y/o aditivos g). Son de citar por ejemplo agentes de desmoldeo, cargas, colorantes, pigmentos, agentes de protección frente a hidrólisis, sustancias que absorben olores y sustancias de efecto fungistático y/o bacteriostático.

Como agentes de desmoldeo adecuados son de citar, a modo de ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácido graso con poliisocianatos, sales de polisiloxanos y ácidos grasos que contienen grupos amino, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados con al menos 8 átomos de C y aminas terciarias así como de forma particular agentes de desmoldeo internos, como ésteres y/o amidas de ácido carboxílico, preparados mediante esterificación o amidación de una mezcla de ácido montánico y al menos un ácido carboxílico alifático con al menos 10 átomos de C con al menos alcanolaminas difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol como se dan a conocer por ejemplo en el documento EP 153639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas de ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos como se dan a conocer por ejemplo en el documento DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y dado el caso un ácido carboxílico como se da a conocer por ejemplo en el documento US 4764537. Preferiblemente las mezclas de reacción de acuerdo con la invención no contienen más agentes de desmoldeo.

Por cargas, de forma particular cargas de efecto reforzante, se entiende las cargas orgánicas e inorgánicas habituales conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de recubrimiento y similares. De forma particular son de citar a modo de ejemplo: cargas inorgánicas como minerales silicáticos, por ejemplo, filosilicatos como antigorita, bentonita, serpentina, hornablenda, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos de metal como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de cinc y óxidos de hierro, sales de metal como creta y espatoso y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio entre otros. Se usan preferiblemente caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio. Como cargas orgánicas se tienen en cuenta, por ejemplo: negro de carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polimerizados de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster sobre el sustrato de ésteres de ácido dicarboxílico aromático y/o alifático y de forma particular fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas se pueden usar individualmente o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción de forma ventajosa en cantidades de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 40% en peso, referido al peso de componentes a) a h).

En el procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan entre sí los componentes de partida a) a h) en cantidades tales que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de átomos de

hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y (d) sea de 1:0,8 a 1:1,25, preferiblemente de 1:0,9 a 1:1,15. A este respecto una relación de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100. Por índice de isocianato se entiende en el marco de la presente invención la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianato, multiplicada por 100.

- 5 Es objeto de la presente invención además un cuerpo de moldeo de poliuretano que se obtenga según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los cuerpos de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención se fabrican preferiblemente según el procedimiento de una etapa con ayuda de la técnica de baja presión o de alta presión en herramientas de molde cerradas, normalmente aclimatadas. Los moldes se componen habitualmente de metal, por ejemplo de aluminio o de acero. Estas formas de proceder se describen, por ejemplo, por parte de Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff", editorial Carl-Hanserg, Munich, Viena, 1975, o en "Kunststoffhandbuch", tomo 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, Capítulo 7.

Los componentes de partida a) a h) se mezclan preferiblemente a una temperatura de 15 a 90° C, con especial preferencia de 25 a 55° C y se introduce la mezcla de reacción dado el caso a presión elevada en la herramienta de molde. La mezcla se puede llevar a cabo mecánicamente mediante un agitador o un agitador espiral o a presión elevada en el llamado procedimiento de inyección en contracorriente. La temperatura del molde es normalmente de 20 a 160° C, preferiblemente de 30 a 120° C, con especial preferencia de 30 a 60° C. A este respecto se designa en el marco de la invención la mezcla de componentes a) a h) con conversiones menores de 90%, referido a los grupos isocianato, como mezcla de reacción.

La cantidad de mezcla de reacción que se introduce en el molde se dimensiona de modo que el cuerpo de moldeo obtenido, de forma particular espuma integral, presente una densidad preferiblemente de 80 g/l a 450 g/l, preferiblemente de 150 g/l a 400 g/l, con especial preferencia de 180 g/l a 350 g/l y de forma particular de 200 a 300 g/l. Los grados de compactación para la fabricación de espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 1,1 a 8,5, preferiblemente de 1,6 a 7,0.

Los cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención se usan preferiblemente como suelas de zapato y con especial preferencia como entresuelas, por ejemplo, para calzado de calle, calzado deportivo, sandalias y botas. De forma particular se usan las espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención como entresuelas para calzado deportivo o como material para suelas de calzado de señora de tacones altos. A este respecto el espesor de la suela en la zona más gruesa es preferiblemente superior a 3 cm, con especial preferencia de más de 5 cm, entendiéndose como espesor de la suela la distancia desde la parte de la suela que da al suelo en una línea vertical hasta la parte superior de la suela. Adicionalmente se pueden usar espumas de poliuretano de acuerdo con la invención en el interior de medios de transporte, por ejemplo, en automóviles como volantes, reposacabezas o palanca de cambios o como reposabrazos de asientos. Otras posibilidades de aplicación son como reposabrazos para asientos o como asientos de motocicletas.

A continuación se aclarará la invención con ayuda de los ejemplos.

### **Ejemplos**

Se usaron los siguientes compuestos:

Poliol 1: poliesterol basado en ácido adípico, monoetilenglicol, butanodiol y trimetilolpropano y un índice de OH de 44 mg de KOH/g

40 Poliol 2: poliesterol basado en ácido adípico, monoetilenglicol, butanodiol con un índice de OH de 56 mg de KOH/g

Poliol 3: poliesterol polimérico Hoopol® PM 245 de la compañía Synthesia con un índice de OH de 60 mg de KOH/g

Poliol 4: poliesterol basado en ácido adípico, monoetilenglicol, butanodiol y trimetilolpropano con un índice de OH de 48 mg de KOH/g

AC: monoetilenglicol

45 Cat 1 : Lupragen® N 203 de BASF

Cat 2: Lupragen® N 206 de BASF

Cat 3: XD 103 de Air Products

Cat 4: Toyocat® NCT de la compañía Tosoh

Cat 5: 1-metilimidazol

50 Cat 6: Lupragen® N202 de BASF

Expancel: Expancel® 051 DU 40

Z1: copolímero basado en acrilato etilhexilo y metacrilato de hidroxietilo

Z2: aditivo basado en polibutadieno con un peso molecular media numérica de 10000 g/mol

Z3: aditivo basado en poliisobuteno con un peso molecular media numérica Mn de 1000 g/mol

5 Z4: Worlee Add 373 N, aditivo basado en siliconas disueltas en isoparafinas de la compañía Worlee

Estab 1: estabilizador basado en polímeros de polisiloxano-polioxilquileno para la mejora de la estabilidad de cizallamiento de la espuma

Estab 2: estabilizador basado en polímeros de polisiloxano-polioxilquileno

Estab 3: adhesivo LK 221 -E de la compañía Air Products

10 MES: Lupranat® MES de la compañía Elastogran GmbH (MMDI, contenido en 4,4'-MDI > 90%)

MM 103: Lupranat® MM 103 de la compañía Elastogran GmbH (< 50% de MMDI modificado con carbodiimida en MMDI)

DEO: oxalato de dietilo

BC: cloruro de bencilo

15 V65: Azostarter de la compañía Wako

EHA: acrilato de etilhexilo de la compañía Aldrich

HEMA: metacrilato de hidroxietilo de la compañía Aldrich

MEK: metiletilcetona de la compañía Aldrich

Preparación de prepolímeros:

20 Prepolímero 1:

Se dispusieron en un reactor de prepolímero 21,6 kg de Lupranat MES con 3,2 kg de MM 103 y  $4 \cdot 10^4$  kg de cloruro de bencilo y se calentó a una temperatura de 60° C. Tras alcanzar la temperatura se añadió una mezcla de 0,4 kg de DEO, 10,8 kg de poliol 2 y 4 kg de poliol 4 lentamente durante un periodo de tiempo de 30 minutos. Tras la adición se calentó la mezcla a 80° C y se agitó durante 2 horas a esta temperatura. El prepolímero así preparado presentaba un contenido en NCO de 18,9%.

25

Prepolímero 2:

Se dispusieron en un reactor de prepolímero 26,0 kg de Lupranat MES con 2,4 kg de MM 103 y  $4 \cdot 10^4$  kg de cloruro de bencilo y se calentó a una temperatura de 60° C. Tras alcanzar la temperatura se añadieron 11,6 kg de poliol 2 lentamente en un periodo de tiempo de 30 minutos. Tras la adición se calentó la mezcla a 80° C y se agitó durante 2 horas a esta temperatura. El prepolímero así preparado presentaba un contenido en NCO de 22,2 %.

30

Síntesis de aditivo de apertura de célula Z1:

Se mezclaron en un matraz de 4 bocas de 500 ml con termómetro, agitador de palas, introducción de nitrógeno y embudo de goteo 100 g de metiletilcetona y 10 g de una solución 1 de 99 g de acrilato de etilhexilo, 1 g de metacrilato de hidroxietilo y 100 g metiletilcetona. Se añadió a esta mezcla 1 ml de una solución 2, que contiene 1,25 g de Wako® V65 y 50 ml de metiletilcetona y se calentó la mezcla a 65° C. Tras alcanzar 65° C se dosificaron durante un periodo de tiempo de 2 horas 90 g de solución 1, añadiéndose después de una hora y tras el final de la dosificación de la solución 1 a la mezcla en el matraz de 4 bocas 1,5 ml de la solución 2. Tras el final de la dosificación se aumentó la temperatura a 70° C y se agitó una hora a 70° C. Así mismo se añadieron a la mezcla 40 ml de la solución 2, se calentó a 75° C y se agitó otras 2 horas a esta temperatura. Se diluyó la mezcla viscosa con 125 g de metiletilcetona, se transfirió a un matraz y a continuación se liberó en un evaporador rotativo de la metiletilcetona. El producto acabado es una masa de alta viscosidad a temperatura ambiente, que se puede manipular bien a 45° C.

35

40

Ejemplo comparativo 1-2 y ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 5

45

ES 2 522 848 T3

	C1	C2	E1	E2	E3	E4	E5
<b>Poliol 1</b>	32,401		32,301	32,134	32,234	31,812	
<b>Poliol 2</b>	41,659	82,30	41,359	41,315	41,328	40,902	82,05
<b>Poliol 3</b>	6,943	5,00	6,942	6,886	6,886	6,817	5,00
<b>Poliol 4</b>	4,629		4,629	4,591	4,591	4,545	
<b>AC</b>	7,406	9,00	7,394	7,345	7,355	7,271	9,00
<b>Cat 1</b>	0,602		0,602	0,597	0,597	0,591	
<b>Cat 2</b>	0,065		0,065	0,064	0,064	0,064	
<b>Cat 3</b>	1,666		1,666	1,653	1,653	1,6356	
<b>Cat 4</b>		0,90					0,90
<b>Cat 5</b>		0,20					0,20
<b>Cat 6</b>		0,40					0,40
<b>Z1</b>	0		0,512	0	0	0	
<b>Z2</b>	0		0	0,826		0	0,25
<b>Z3</b>	0		0		0,713	0	
<b>Z4</b>	0		0	0	0	1,636	
<b>Estab 1</b>	0,417	0,50	0,417	0,413	0,413	0,409	0,50
<b>Estab 2</b>	0,417	0,50	0,417	0,413	0,413	0,409	0,50
<b>Estab 3</b>	0,278		0,278	0,275	0,275	0,273	
<b>Agua</b>	0,741	1,20	0,741	0,734	0,734	0,727	1,20
<b>Expancel</b>	2,777		2,777	2,754	2,754	2,727	

- 5 Las mezclas de poliol de los ejemplos C1, E1 a E4 se mezclaron en correspondencia con los prepolímeros 1 con un índice de isocianato de 96 para obtener una espuma de poliuretano. El sistema reactivo se transfirió tras la mezcla a un recipiente o para la fabricación de los cuerpos de moldeo a un molde de placas de dimensiones 20\*20\*1 cm o a un molde de suelas. La espuma de poliuretano que se pudo subir libremente en el recipiente se retiró para la determinación del peso específico y como indicador para el comportamiento de contracción. Los cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano obtenidos se retiraron para la evaluación de la calidad superficial y de la estructura de la espuma.
- 10 Las mezclas de poliol de los ejemplos C2 y E5 se mezclaron en correspondencia con los prepolímeros 2 con un índice de isocianato de 94 para obtener una espuma de poliuretano. El sistema reactivo se transfirió tras la mezcla a un recipiente o para la fabricación de cuerpos de moldeo a un molde de placas de dimensiones 20\*20\*1 cm o a un molde de suelas. La espuma de poliuretano que se pudo subir libremente en el recipiente se retiró para la determinación del peso específico y como indicador para el comportamiento de contracción. Los cuerpos de moldeo
- 15 de espuma de poliuretano obtenidos se retiraron para la evaluación de la calidad superficial o de la estructura de la espuma.

En la siguiente tabla se indican los resultados:

ES 2 522 848 T3

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>Tiempo de inicio [s]</b>	10	12	10	9	11	11	12
<b>Tiempo de subida [s]</b>	70	50	68	73	75	80	47
<b>Peso especifico libre [g/l]</b>	152	122	150	154	158	167	125
<b>Densidad de la pieza de moldeo [g/l]</b>	325	259	325	325	325	325	252
<b>Contracción</b>	--	+/-	++	++	++	++	++
<b>Estructura de la espuma</b>	++	++	++	++	++	++	++
++ sin contracción; + ligera contracción; +/- contracción media - fuerte contracción; -- contracción extrema ++ estructura de espuma de célula fina homogénea; + estructura de espuma homogénea; - estructura de espuma de célula gruesa; -- estructura de espuma de célula gruesa no homogénea							

Como se evidencia a partir del ejemplo C1 y de los ejemplos E1 a E5 de acuerdo con la invención, el uso de poliacrilatos, polibutadieno, poliisobuteno o siliconas da espumas dimensionalmente estables con estructura de espuma homogénea.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de cuerpos de moldeo de espuma de poliuretano con una densidad de pieza de moldeo como máximo de 450 g/l en el que se mezclan
- a) poliisocianatos orgánicos con
- 5 b) poliesteroles,
- c) agentes expansivos,
- d) aditivos de apertura de célula, seleccionados del grupo constituido por homo- o copolímeros basados en acrilato de etilhexilo, polibutadieno, poliisobuteno y diorganosiliconas o mezclas de dos o más de estos aditivos de apertura de célula,
- 10 e) estabilizadores de célula basados en silicona que contienen una parte de molécula con unidades estructurales orgánicas de silicio y una parte de molécula con unidades de polioxialquileno y dado el caso
- f) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes reticulantes,
- g) catalizadores y
- h) otros coadyuvantes y/o aditivos,
- 15 dando una mezcla de reacción, se carga en un molde y se deja reaccionar dando un cuerpo de moldeo de espuma de poliuretano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador de célula basado en silicona e) es un copolímero de bloques de polisiloxano-polioxialquileno con una proporción de oxietileno de menos de 75% en peso, referido al peso total de polioxialquileno en el polímero de bloques, siendo el peso molecular medio numérico de los bloques de polioxialquileno mayor de 1000 g/mol.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la proporción de los aditivos de apertura de célula d), referida al peso total de los componentes b) a h), es de 0,2 a 3,5% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción de los componentes e), referida al peso total de los componentes b) a h), es de 0,2 a 3% en peso.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque además de los poliesteroles (b) se usan menos de 10% en peso de otros polioles con un peso molecular de más de 500 g/mol, referido al peso total de poliesteroles (b) y otros polioles.
6. Cuerpos de moldeo de poliuretano que se obtienen según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 7. Uso de un cuerpo de moldeo de poliuretano según la reivindicación 6 como suela de zapato, volante, asiento o reposabrazos.