

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 558**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10709821 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2408841**

54 Título: **Cuerpos moldeados de poliuretano con resistencia al desgarre progresivo mejorada y comportamiento de fatiga por flexión mejorado**

30 Prioridad:

**17.03.2009 EP 09155393**

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

**13.01.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOHMEYER, NILS;  
HABECK, TOBIAS;  
FREIDANK, DANIEL;  
LÖFFLER, ACHIM;  
ORTALDA, MARCO y  
TEPE, DANIELA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 526 558 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 moldeados de poliuretano con resistencia al desgarre progresivo mejorada y comportamiento de fatiga por flexión mejorado

5 La invención se refiere a sistemas de poliuretano reactivos con tiempo de desmoldeo bajo para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas, en particular resistencia al desgarre progresivo mejorada y comportamiento de fatiga por flexión mejorado.

10 Los poliuretanos se usan en una multiplicidad de aplicaciones debido a su perfil de propiedades que puede variar en amplios intervalos. Los poliuretanos pueden usarse a este respecto tanto en forma compacta como en forma espumada. Los cuerpos moldeados de poliuretano elásticos con superficie compacta y núcleo celular, las denominadas espumas celulares con película integral blandas de poliuretano, se conocen ya desde hace tiempo y se usan en distintas áreas. Un típico uso es el de como suela de zapato, por ejemplo para zapatos de calle, zapatos deportivos, sandalias y botas. En particular pueden usarse espumas celulares con película integral blandas de poliuretano en la fabricación de suelas externas, suelas intermedias, plantillas y suelas moldeadas.

15 Los poliesteroles, que se usan para la preparación de poliuretanos, presentan en parte un mal comportamiento de deterioro por hidrólisis. Los poliesteroles se preparan generalmente mediante polimerización catalizada por KOH o mediante polimerización catalizada por DMC.

20 El documento EP-A 1 170 314 describe la preparación de productos de poliadición de poliisocianato mediante reacción de a) prepolímeros de isocianato, b) polieterpolioles, c) al menos un agente de alargamiento de cadena, d) eventualmente agentes expansores y e) eventualmente catalizadores, coadyuvantes o aditivos. El documento EP-A 1 170 314 describe los polieterpolioles únicamente de manera muy inespecífica. Los polieterpolioles se obtienen mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y a partir de una molécula iniciadora de 2-funcional a 3-funcional y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. A este respecto pueden usarse los óxidos de alqueno de manera individual, sucesivamente de manera alterna o como mezclas. Preferentemente se usan mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, usándose el óxido de etileno en cantidades del 10 % al 50 % como bloque terminal de óxido de etileno ("EO-cap", remate de OE), de modo que los polioles producidos presentan hasta más del 70 % de grupos terminales OH primarios. Como moléculas iniciadoras se mencionan: agua o alcoholes 2-hidroxilados y 3-hidroxilados tales como etilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, glicerina, trimetilolpropano etc. Los polieterpolioles tienen una funcionalidad de 2 a 3 y pesos moleculares de 1000 g/mol a 8000 g/mol, preferentemente de 2000 g/mol a 7000 g/mol.

35 En el documento WO 97/44374 se describe el uso de polieterpolioles preparados por medio de catálisis con DMC (a continuación denominados como DMC-polieterpolioles) para la preparación de espumas celulares con película integral de poliuretano con densidades de 200 g/l a 350 g/l. Estas espumas celulares con película integral de poliuretano pueden usarse también como suelas de zapato. El inconveniente de estos DMC-polieterpolioles es que éstos presentan de manera condicionada por la preparación únicamente grupos OH secundarios y debido a la baja reactividad pueden usarse exclusivamente en la preparación de prepolímeros. Los cuerpos moldeados de poliuretano con densidad baja y buenas propiedades mecánicas pueden obtenerse así únicamente de manera condicionada, dado que en el componente polioliol se usan además polioles catalizados con KOH. Éstos contienen de manera condicionada por la preparación monooles que conducen a interrupciones de cadena durante la polimerización y así influyen negativamente en las propiedades mecánicas del sistema de poliuretano.

45 El documento WO 00/18817 explica la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano de baja densidad usando DMC-polieterpolioles con el denominado remate terminal de óxido de etileno, de manera que se obtienen polioles con grupos OH primarios. El contenido en grupos OH primarios asciende al menos al 50 %, preferentemente al menos al 65 %. Estos polioles pueden usarse tanto en el componente polioliol como en el prepolímero. El inconveniente de estos polioles es que los DMC-polioles con un remate terminal de OE se preparan por medio de un procedimiento híbrido costoso. Esto significa que el núcleo de polipropilenglicol-polioliol se prepara por medio de catálisis con DMC y se aplica por medio de catálisis con KOH un remate terminal de OE. Los bloques de poli(óxido de etileno) puros no pueden prepararse de manera reproducible, dado que la polimerización catalizada con DMC de óxido de etileno puro discurre de manera muy incontrolada, de modo que se obtienen polioles parcialmente turbios (mediante recristalización de polímeros de poli(óxido de etileno)).

50 Por tanto no es posible hasta ahora preparar DMC-polieteroles que presenten una proporción suficientemente alta de grupos OH primarios y con ello una reactividad suficientemente alta para garantizar el tiempo de desmoldeo bajo requerido para suelas de zapato.

55 Para conseguir las propiedades mecánicas requeridas de sistemas de poliuretano para aplicaciones de zapato, debería encontrarse la funcionalidad OH promedio de los polieterpolioles usados en 2. Dado que sin embargo los polieterpolioles preparados mediante catálisis con KOH, debido a la formación de monooles, presentan siempre una funcionalidad OH promedio más baja que los compuestos iniciadores usados, se usan con frecuencia mezclas de polieterpolioles a base de dioles con funcionalidades OH promedio de < 2 y a base de trioles con funcionalidades OH

promedio de < 3, de modo que en total resulta una funcionalidad OH promedio de 2. Sin embargo, la presencia de polieterpolioles trifuncionales en las mezclas conduce a un empeoramiento de las propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgarre progresivo y las propiedades de fatiga por flexión de los poliuretanos.

5 Por tanto es deseable usar polieterpolioles puramente lineales con una funcionalidad OH de 2, que pueden obtenerse con la obtención de la funcionalidad de la molécula iniciadora mediante catálisis con DMC, en los sistemas de poliuretano. Sin embargo es problemática la polimerización de óxido de etileno en presencia de catalizadores de DMC, dado que debido a la alta reactividad del óxido de etileno en catalizadores de DMC es difícil el control de la polimerización de óxido de etileno y con frecuencia se obtienen productos no homogéneos. Un contenido suficiente en grupos OH primarios mediante adición de óxido de etileno al polieterpoliol es sin embargo indispensable para que los polieterpolioles presenten una reactividad suficientemente alta (caracterizada por tiempos de desmoldeo bajos).

10 El objetivo de la presente invención es facilitar un sistema de poliuretano con reactividad suficientemente alta para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano, que presente tiempos de desmoldeo bajos y conduzca a cuerpos moldeados de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas, en particular resistencia al desgarre mejorada y propiedades de fatiga por flexión mejoradas.

15 El objetivo de acuerdo con la invención se soluciona mediante un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano, en el que se mezclan

- 20 (a) poliisocianatos (a-1) o prepolímeros de poliisocianato que pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), eventualmente polioliol (a-2), que contiene óxido de alquileo, preferentemente poli(óxido de propileno), y alargador de cadena (a-3), y polioles (b) o (c) que están compuestos por
- (b) polieterpolioles que pueden obtenerse mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno a alquilenglicoles o polialquilenglicoles con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 % o
- 25 (c) polieterpolioles poliméricos a base de polieterpolioles que pueden obtenerse mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno a alquilenglicoles o polialquilenglicoles con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 %, estando contenido al menos uno de los componentes b) o c) y
- (d) alargadores de cadena,
- (e) catalizadores,
- 30 (f) eventualmente agentes expansores que contienen agua y eventualmente
- (g) otros coadyuvantes y/o aditivos

para obtener una mezcla de reacción y se cura en un molde para obtener el cuerpo moldeado de poliuretano.

Además se alcanza el objetivo de acuerdo con la invención mediante cuerpos moldeados de poliuretano, que pueden fabricarse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

35 Los prepolímeros de poliisocianato (a) usados preferentemente para la fabricación de las espumas de poliuretano pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), polioliol (a-2) que contiene óxido de alquileo o preferentemente óxido de propileno, y alargador de cadena (a-3). Estos prepolímeros de poliisocianato (a) pueden obtenerse haciendo reaccionar poliisocianatos (a-1), por ejemplo a temperaturas de 30 °C a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (a-2) y alargador de cadena (a-3) para obtener el prepolímero. La proporción de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato se selecciona según esto de modo que el contenido en NCO del prepolímero ascienda a del 8 % al 28 % en peso, preferentemente del 14 % al 26 % en peso, de manera especialmente preferente del 16 % al 23 % en peso y en particular del 16 % al 20 % en peso. Para excluir reacciones secundarias mediante oxígeno del aire puede realizarse la reacción bajo gas inerte, preferentemente nitrógeno.

45 Como poliisocianatos (a-1) pueden usarse los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos difuncionales o polifuncionales conocidos por el estado de la técnica (así como mezclas discrecionales de los mismos). Son ejemplos 4,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares del difenilmetanodiisocianato (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), tolulendiisocianato (TDI), naftalendiisocianato (NDI), isoforondiisocianato (IPDI) y mezclas de los mismos.

50 Preferentemente se usa 4,4'-MDI y/o HDI. El 4,4'-MDI usado de manera especialmente preferente puede contener bajas cantidades, hasta aproximadamente el 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato, carbodiimida o uretonimina. Pueden usarse también bajas cantidades de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI bruto). La cantidad total de moléculas de isocianato con una funcionalidad de > 2 no debería sobrepasar el 5 % en peso de la masa total del isocianato usado.

55 Como polioliol (a-2) se usan preferentemente polioles a base de éter que contienen poli(óxido de propileno). Además de poli(óxido de propileno) pueden usarse por ejemplo polioles a base de poli(óxido de etileno) y/o copolioles a base de poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno). La funcionalidad promedio de los polioles (a-2) usados asciende a preferentemente de 1,6 a 3,5, de manera especialmente preferente de 1,7 a 2,8 y el peso molecular promedio en

número asciende a de 500 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente de 1000 g/mol a 9000 g/mol y en particular de 1500 g/mol a 8000 g/mol. Preferentemente, el poliol (a-2) contiene al menos el 50 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 60 % en peso y en particular el 70 % en peso de poli(óxido de propileno), respectivamente con respecto al peso total del poliol (a-2).

- 5 La preparación de los polioles (a-2) se realiza en la mayoría de los casos mediante la adición catalizada básicamente conocida generalmente de óxido de propileno sólo o en mezcla con óxido de etileno a sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular con funcionalidad OH, o por medio de catálisis con DMC. Como sustancias iniciadoras sirven por ejemplo agua, etilenglicol o propilenglicol o glicerina o trimetilolpropano.

- 10 Como agente de alargamiento de cadena (a-3) para el prepolímero son adecuados alcoholes dihidroxilados o trihidroxilados, preferentemente alcoholes dihidroxilados o trihidroxilados ramificados con un peso molecular inferior a 450 g/mol, de manera especialmente preferente inferior a 400 g/mol, en particular inferior a 300 g/mol. La proporción del agente de alargamiento de cadena en el peso total de los prepolímeros de poliisocianato (a) asciende a preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 8 % en peso y en particular del 1 % al 6 % en peso. Preferentemente, los alargadores de cadena (a-3) contienen tripropilenglicol. De manera especialmente preferente se usan como alargador de cadena (a-3) dipropilenglicol y/o tripropilenglicol así como aductos de dipropilenglicol y/o tripropilenglicol con óxidos de alquileo, preferentemente óxido de propileno, o mezclas de los mismos. En particular se usa como agente de alargamiento de cadena (a-3) exclusivamente tripropilenglicol.

- 20 Como polieterpolioles (b) se usan polieteroles que contienen óxido de propileno y óxido de etileno con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 %. Éstos se obtienen mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno a propilenglicol o polipropilenglicol.

En el caso de los polieterpolioles (b) se trata de polioles poco insaturados con un contenido en compuestos insaturados de < 0,02 meq/g, preferentemente < 0,01 meq/g. Su índice de hidroxilo se encuentra preferentemente en el intervalo entre 6 mg de KOH/g y 180 mg de KOH/g.

- 25 Los polieteralcoholes se preparan mediante adición de óxido de etileno y óxido de propileno a alquilenglicoles o polialquilenglicoles, preferentemente propilenglicol o polipropilenglicol en presencia de catalizadores de cianuro de metal múltiple, también designados como catalizadores de DMC. Los catalizadores de DMC se preparan en la mayoría de los casos mediante reacción de una sal metálica con un compuesto de cianometalato. Esta reacción puede realizarse en presencia de ligandos orgánicos. Un catalizador de DMC usado con frecuencia es hexacianocobaltato de cinc. El catalizador de DMC puede dejarse tras la reacción en el poliéteralcohol, habitualmente éste se elimina, por ejemplo mediante sedimentación o filtración.

Básicamente son adecuados todos los catalizadores de DMC conocidos por el estado de la técnica. Los catalizadores de DMC adecuados se describen por ejemplo en los documentos WO 97/29146, WO 99/16775, DE-A 101 17 273, WO 00/74845, WO 01/64772, WO 2006/117364 y WO 2007/82596.

- 35 Como sustancia iniciadora se usan alquilenglicoles o polialquilenglicoles, preferentemente propilenglicol o polipropilenglicol (i), de manera especialmente preferente (poli)propilenglicol con un peso molecular promedio en número de 46 g/mol a 8000 g/mol, preferentemente de 76 g/mol a 4000 g/mol. La sustancia iniciadora se hace reaccionar con mezclas (iii) de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno o en primer lugar con óxido de 1,2-propileno puro (ii) y a continuación con mezclas (iii) de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. En estas mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, el contenido en óxido de propileno asciende a del 30 % al 95 % en mol y de manera correspondiente el contenido en óxido de etileno asciende a del 5 % al 70 % en mol. Preferentemente, el contenido en óxido de propileno asciende a del 35 % al 50 % en mol, por ejemplo al 45 % en mol, y de manera correspondiente el contenido en óxido de etileno asciende a del 50 % al 65 % en mol, por ejemplo al 55 % en mol. Preferentemente se mantiene constante durante la reacción la proporción de óxido de propileno : óxido de etileno en la mezcla (iii). En total se hacen reaccionar cantidades de propilenglicol (i), eventualmente de óxido de 1,2-propileno puro (ii) y mezcla de óxido de propileno/óxido de etileno (iii) tales que en total resulta un contenido en óxido de etileno del polieterpoliol (b) del 0,5 % al 60 % en peso, preferentemente del 5 % al 50 % en peso y en particular del 15 % al 30 % en peso de óxido de etileno. A este respecto, la proporción del denominado bloque heteric, o sea la proporción de la mezcla (iii) con respecto a la suma de los componentes (i), eventualmente (ii) y (iii) asciende generalmente a del 5 % al 80 % en peso, preferentemente del 10 % al 80 % en peso y en particular del 20 % al 50 % en peso. Los polioles producidos presentan del 1 % al 45 %, preferentemente del 10 % al 40 %, por ejemplo el 30 % de grupos terminales OH primarios.

- 55 Los polieterpolioles (b) obtenidos tienen una funcionalidad de 2. Los pesos moleculares promedio en número de los polieterpolioles (b) ascienden a preferentemente de 1000 g/mol a 16000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1300 g/mol a 12000 g/mol y en particular de 1600 g/mol a 10000 g/mol.

Los polieterpolioles poliméricos (c) se obtienen a base de los polieterpolioles (b) y presentan generalmente un contenido en polímeros (preferentemente termoplásticos) del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 55 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 % al 55 % en peso y en particular del 40 % al 50 % en peso.

Estos polieterpolioles poliméricos se preparan, partiendo de polieterpolioles (b), mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados, preferentemente acrilonitrilo, estireno, así como eventualmente de otros monómeros, de un macrómero y eventualmente de un moderador usando un iniciador radicalario, en la mayoría de los casos compuestos azoicos o peroxidicos, en el poliéterol como fase continua. El poliéterol (b), que  
 5 representa la fase continua, se designa también como poliol de soporte. La preparación de polioles poliméricos se describe básicamente en los documentos US 4.568.705, US 5.830.944, EP 0 163 188, EP 0 365 986, EP 0 439 755, EP 0 664 306, EP 0 622 384, EP 0 894 812 y WO 00/59971.

Preferentemente se polimerizan *in situ* acrilonitrilo, estireno o de manera especialmente preferente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la proporción en peso de 90:10 a 10:90, preferentemente de 70:30 a 30:70.  
 10 Otro poliol polimérico preferente contienen como monómero exclusivamente acrilonitrilo.

Como polioles de soporte se usan los polieterpolioles descritos en (b). Los macrómeros, también designados como estabilizadores, son polieteroles lineales o ramificados con pesos moleculares mayores o iguales a 1000 g/mol, que contienen al menos un grupo terminal olefinicamente insaturado reactivo. El grupo etilénicamente insaturado puede añadirse a un poliol ya existente mediante la reacción con anhídridos de ácido carboxílico, tales como anhídrido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato así como derivados de isocianato, tales como 3-isopropenil-1,1-dimetilbencilisocianato y metacrilato de isocianatoetilo. Otro modo es la preparación de un poliol mediante polimerización de óxido de propileno y óxido de etileno usando moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo y una insaturación etilénica. Ejemplos de tales macrómeros se describen en los documentos US 4.390.645, US 5.364.906, EP 0 461 800, US 4.997.857, US 5.358.984, US 5.990.232, WO 01/04178 y US 6.013.731.  
 15

Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros conjuntamente en la cadena de copolímero. Debido a ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéter y un bloque de poli(acrilonitrilo-estireno), que actúan en la interfase de la fase continua y la fase dispersada como agente mediador de fases y suprimen la aglomeración de las partículas de poliol polimérico. La proporción de los macrómeros asciende habitualmente a del 1 % al 15 % en peso, preferentemente del 3 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.  
 20  
 25

Para la preparación de polioles poliméricos se usan habitualmente moderadores, también designados transmisores de cadena. Los moderadores reducen el peso molecular de los copolímeros que se forman mediante transmisión de cadena del radical que crece, de manera que se reduce la reticulación entre las moléculas poliméricas, lo que influye en la viscosidad y la estabilidad de la dispersión así como la capacidad de filtración de los polioles poliméricos. La proporción de los moderadores asciende habitualmente a del 0,5 % al 25 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico. Los moderadores que se usan habitualmente para la preparación de polioles poliméricos son alcoholes, tales como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos, tales como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, tioglicolatos de 2-etilhexilo, tioglicolatos de metilo, ciclohexilmercaptano así como compuestos de enoléter, morfolinas y alfa-(benzoiloxi)estireno. Preferentemente se usa alquilmercaptano.  
 30  
 35

Para la iniciación de la polimerización por radicales se usan habitualmente compuestos peroxidicos o azoicos, tales como peróxidos de dibenzoilo, peróxidos de lauroilo, peroxi-2-etilhexanoatos de t-amilo, peróxidos de di-t-butilo, carbonatos de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoatos de t-butilo, perpivalatos de t-butilo, perneodecanoatos de t-butilo, perbenzoatos de t-butilo, percrotonatos de t-butilo, perisobutiratos de t-butilo, peroxi-1-metilpropanoatos de t-butilo, peroxi-2-etilpentanoatos de t-butilo, peroxioctanoatos de t-butilo y perftalatos de di-t-butilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilos), 2,2'-azobisisobutironitrilos (AIBN), 2,2'-azobisisobutiratos de dimetilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilos) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilos). La proporción de los iniciadores asciende habitualmente a del 0,1 % al 6 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.  
 40

La polimerización por radicales para la preparación de polioles poliméricos se realiza debido a la velocidad de reacción de los monómeros así como la vida media de los iniciadores habitualmente a temperaturas de 70 °C a 150 °C y una presión de hasta 2000 kPa. Las condiciones de reacción preferentes para la preparación de polioles poliméricos son temperaturas de 80 °C a 140 °C a una presión de presión atmosférica a 1500 kPa.  
 45

Los polioles poliméricos se preparan en procedimientos continuos usando recipientes agitadores con alimentación y descarga continua, cascadas de recipientes agitadores, reactores tubulares y reactores en bucle con alimentación y descarga continua, o en procedimientos discontinuos por medio de un reactor discontinuo o de un reactor semicontinuo.  
 50

Los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención contienen poliéeroles (b), polioles poliméricos (c) o polieterpolioles (b) y polioles poliméricos (c). Si se hacen reaccionar polioles poliméricos (c) conjuntamente, entonces su proporción es preferentemente > 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) y (c). Los polieterpolioles poliméricos (c) pueden estar contenidos, con respecto al peso total de los componentes (b) y (c), por ejemplo en una cantidad del 7 % al 100 % en peso, o del 20 % al 100 % en peso. En una forma de realización preferente, la proporción de polioles poliméricos asciende a del 80 % al 100 % en peso, en particular al 100 % en peso, con respecto a los componentes (b) y (c).  
 55

Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación (d) se usan sustancias con un peso molecular inferior a 700 g/mol, preferentemente de 60 g/mol a 400 g/mol, presentando los alargadores de cadena dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y los agentes de reticulación tres átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Éstos pueden usarse individualmente o preferentemente en forma de mezclas. Preferentemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares < 400, de manera especialmente preferente de 60 a 300 y en particular de 60 a 150. Se tienen en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, tales como 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente monoetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis(2-hidroxietil)hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina, dietanolamina, trietanolamina y trimetilolpropano y poli(óxidos de alquileo) de bajo peso molecular que contiene grupos hidroxilo a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras.

De manera especialmente preferente se usan como alargadores de cadena (d) monoetilenglicol o 1,4-butanodiol, en particular mezclas. A este respecto, la proporción de monoetilenglicol o 1,4-butanodiol en otra forma de realización preferente asciende a del 50 - 99,5 % en peso, con respecto al peso total de agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación (d), de manera especialmente preferente del 55 - 95 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 60 - 90 % en peso y en particular del 70 - 85 % en peso. En particular se usa una mezcla del 20 % en peso de monoetilenglicol y el 80 % en peso de 1,4-butanodiol.

Siempre que se usen agentes de alargamiento de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos, se usan éstos convenientemente en cantidades del 1 % al 60 % en peso, preferentemente del 1,5 % al 50 % en peso y en particular del 2 % al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes (b), (c) y (d).

En otra forma de realización preferente, en la que como componente poliol esencial se usa un poliol polimérico, la proporción en peso de alargadores de cadena y/o reticuladores de cadena corta o trioles ( $M_w < 1100$  g/mol) en el poliol asciende a del 0,2 - 15 % en peso, preferentemente del 1 - 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 - 8 % en peso y en particular del 4 - 6 % en peso.

Como catalizadores (e) para la preparación de las espumas de poliuretano se usan preferentemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que contienen átomos de H reactivos del componente (b) y (c) con los prepolimeros de poliisocianato (a). Se mencionan por ejemplo amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Igualmente se tienen en consideración compuestos organometálicos, preferentemente compuestos de organoestaño, tales 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, tales como neodecanoato de bismuto(III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos organometálicos pueden usarse solos o preferentemente en combinación con aminas fuertemente básicas. En particular se usan sistemas de catalizador libres de estaño, tales como sistemas de catalizador que contienen compuestos organometálicos a base de bismuto en combinación con aminas fuertemente básicas. Tales sistemas de catalizador libres de estaño se describen por ejemplo en el documento EP 1 720 927.

Preferentemente se usa del 0,001 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizadores, con respecto al peso de los componentes (b), (c) y (d).

Además están presentes agentes expansores (f) en la preparación de espumas celulares con película integral blandas de poliuretano. Estos agentes expansores contienen agua. Como agentes expansores (f) pueden usarse además de agua aún adicionalmente compuestos de acción química y/o física generalmente conocidos. Por agentes expansores químicos se entiende compuestos que forman productos gaseosos mediante reacción con isocianato, tales como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por agentes expansores físicos se entiende compuestos que están disueltos o emulsionados en las materias primas de la preparación de poliuretano y evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, tales como por ejemplo alcanos perfluorados, tales como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, tales como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. En una forma de realización preferente se usa agua como único agente expansor.

El contenido en agua asciende en una forma de realización preferente a del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 1,8 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 % al 1,5 % en peso, en particular del 0,4 % al 1,2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (f).

En otra forma de realización preferente se añaden a la reacción de los componentes (a) a (f) y eventualmente (g) como agente expansor adicional microesferas huecas que contienen agente expansor físico. Las microesferas huecas pueden usarse también en la mezcla con los agentes expansores químicos y/o agentes expansores físicos adicionales mencionados anteriormente.

5 Las microesferas huecas están compuestas habitualmente por una envuelta de polímero termoplástico y están rellenas en el núcleo con una sustancia líquida, de bajo punto de ebullición a base de alcanos. La preparación de tales microesferas huecas se describe por ejemplo en el documento US 3.615.972. Las microesferas huecas presentan generalmente un diámetro de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . Pueden obtenerse ejemplos de microesferas huecas adecuadas con el nombre comercial Expancell<sup>®</sup> de la empresa Akzo Nobel.

10 Las microesferas huecas se añaden en general en una cantidad del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (f).

A la mezcla de reacción para la preparación de las espumas de poliuretano pueden añadirse eventualmente también aún coadyuvantes y/o aditivos (g). Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, agentes de desmoldeo, cargas, colorantes, pigmentos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias que absorben olor y sustancias de acción fungistática y/o bacteriostática.

15

Como sustancias tensioactivas se tienen en consideración por ejemplo compuestos que sirven para el fomento de la homogeneización de las sustancias iniciadoras y eventualmente son adecuados también para regular la estructura celular. Se mencionan por ejemplo emulsionantes, tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecylbencenosulfónico o de ácido dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora de la acción emulsionante, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma son adecuados además acrilatos oligoméricos con restos de polioxialquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se usan habitualmente en cantidades de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los componentes (b) a (d).

20

25

Como agentes de desmoldeo adecuados se mencionan 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 en particular agentes de desmoldeo internos, tales 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 g/mol a 400 g/mol, tal como se da a conocer por ejemplo en el documento EP 0 153 639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tal como se da a conocer por ejemplo en el documento DE-A 3 607 447, o mezclas de un compuesto de imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y eventualmente un ácido carboxílico, tal como se da a conocer por ejemplo en el documento US 4.764.537.

30

35

Como cargas, en particular cargas de acción reforzante, ha de entenderse las cargas orgánicas e inorgánicas habituales en sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de revestimiento etc. En particular se mencionan a modo de ejemplo: cargas inorgánicas, tales como minerales silicatados, por ejemplo filosilicatos, tales como antigorita, bentonita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotila y talco, óxidos metálicos, tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de cinc y óxidos de hierro, sales metálicas tales como creta y barita, y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio entre otros. Preferentemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibra, tales como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud, que eventualmente pueden estar acabadas. Como cargas orgánicas se tienen en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

40

45

50

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse individualmente o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes (b) a (d), pudiendo alcanzar sin embargo el contenido en esteras, materiales no tejidos y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores de hasta el 80 % en peso.

55

Los componentes (a) a (g) se mezclan entre sí para la preparación de una espuma de poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades tales que la proporción de equivalencia de grupos NCO de los prepolímeros de poliisocianato (a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c), (d) y (f) asciende a de 1 : 0,8 a 1 : 1,25, preferentemente de 1 : 0,9 a 1 : 1,15. Las mezclas de los componentes (a) a (f) y

eventualmente (g) en rendimientos de reacción inferiores al 90 %, con respecto a los grupos isocianato, se designan como mezcla de reacción.

5 Las espumas celulares con película integral de poliuretano de acuerdo con la invención se preparan preferentemente según el procedimiento *one-shot* (de un ciclo) con ayuda de la técnica de baja presión o alta presión en moldes cerrados, templados de manera conveniente. Los moldes están compuestos habitualmente de metal, por ejemplo aluminio o acero. Estos modos de procedimiento se describen por ejemplo por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1975, o en "Kunststoffhandbuch", volumen 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

10 Los componentes de partida (a) a (f) y eventualmente (g) se mezclan para ello preferentemente a una temperatura de 15 °C a 90 °C, de manera especialmente preferente de 25 °C a 55 °C y la mezcla de reacción se introduce eventualmente con presión elevada en el molde cerrado. Preferentemente se trabaja a este respecto en el procedimiento de 2 componentes. Para ello se prepara previamente un componente polioliol, que comprende los componentes (b) a (f) y eventualmente (g), que forma el componente A. Éste se mezcla entonces en la preparación de la mezcla de reacción con el componente isocianato, el denominado componente B, que contiene los prepolímeros de isocianato (a). El mezclado puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador o de un tornillo sinfín agitador o con presión alta en el denominado procedimiento de inyección en contracorriente. La temperatura del molde asciende de manera conveniente a de 20 °C a 160 °C, preferentemente de 30 °C a 120 °C, de manera especialmente preferente de 30 °C a 60 °C. La cantidad de la mezcla de reacción introducida en el molde se dimensiona de modo que los cuerpos moldeados de poliuretano obtenidos presenten una densidad de 20 g/l a 1200 g/l, en particular en el caso de espumas celulares con película integral de 150 g/l a 800 g/l. Los grados de compactación para la producción de las espumas celulares con película integral de poliuretano se encuentran a este respecto preferentemente en el intervalo de 1,1 a 8,5, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,8 a 7,0.

25 Por ejemplo, las espumas celulares con película integral de acuerdo con la invención se caracterizan por propiedades mecánicas muy buenas, tales como un alto alargamiento de rotura. Además pueden prepararse las espumas celulares con película integral blandas de poliuretano de acuerdo con la invención sin problemas y muestran una estabilidad dimensional excelente y no muestran defectos superficiales, tales como desprendimientos de película o cavidades. Los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención presentan en particular una buena resistencia al desgarre progresivo y buenas propiedades de fatiga por flexión.

30 A continuación se explica la invención por medio de ejemplos.

### Ejemplos

Materiales de partida:

- Poliol 1: polieterpolioliol iniciado con glicerina con un índice de OH de 27 y > 60 % de grupos OH primarios (composición 80 % en peso de óxido de propileno, 20 % en peso de óxido de etileno)
- 35 Polioliol 2: polieterpolioliol iniciado con propilenglicol con un índice de OH de 29 y > 60 % de grupos OH primarios (composición 85 % de óxido de propileno, 15 % de óxido de etileno)
- Polioliol 3: polieterol polimérico (partículas de estireno/acrilonitrilo) a base de polioliol 1 con un índice de OH de 20 y un contenido en sólido del 45 % en peso
- 40 Polioliol 4: polieterpolioliol iniciado con propilenglicol con un índice de OH de 19 (composición 75 % en peso de óxido de propileno, 25 % en peso de óxido de etileno) y un 30 % de grupos OH primarios
- Polioliol 5: polieterpolioliol iniciado con propilenglicol con un índice de OH de 57 (composición 75 % en peso de óxido de propileno, 25 % en peso de óxido de etileno) y un 30 % de grupos OH primarios
- Polioliol 6: polieterol polimérico (partículas de estireno/acrilonitrilo) a base de polioliol 5 con un índice de OH de 32 y un contenido en sólido del 42 % en peso
- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Agente de alargamiento de cadena 1: | 1,4-butanodiol  |
| Agente de alargamiento de cadena 2: | monoetilenglicol  |
| Agente reticulador:                 | glicerina etoxilada (índice de OH 270)                            |
| Catalizador 1:                      | trietilendiamina  |
| Catalizador 2:                      | bis-(2-dimetilaminoetil)éter (Niax A1)                            |
| Catalizador 3:                      | Fomrez UL28   |
| Estabilizador de espuma:            | DC 193 <sup>®</sup> de la empresa Dow Corning, a base de silicona |
| 45 Agente expansor:                 | agua  |

Isocianato: prepolímero de 50 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI puro), 2 partes en peso de MDI

puro modificado con uretonimina, 46 partes en peso de un polioxipropilenéterol iniciado con propilenglicol lineal (índice de OH de 55 mg de KOH/mg), 2 partes en peso de tripropilenglicol

5 El componente polioliol A usado (comparación) está compuesto por 44,78 partes en peso de polioliol 1, 30 partes en peso de polioliol 2, 10 partes en peso de polioliol 3, 10,5 partes en peso de agente de alargamiento de cadena 1, 1,5 partes en peso de agente de alargamiento de cadena 2, 2 partes en peso de catalizador 1, 0,3 partes en peso de catalizador 2, 0,04 partes en peso de catalizador 3, 0,3 partes en peso de estabilizador de espuma y 0,58 partes en peso de agente expansor.

10 El componente polioliol B usado (de acuerdo con la invención) está compuesto por 74,78 partes en peso de polioliol 4, 10 partes en peso de polioliol 3, 10,5 partes en peso de agente de alargamiento de cadena 1, 1,5 partes en peso de agente de alargamiento de cadena 2, 2 partes en peso de catalizador 1, 0,3 partes en peso de catalizador 2, 0,04 partes en peso de catalizador 3, 0,3 partes en peso de estabilizador de espuma y 0,58 partes en peso de agente expansor.

15 El componente polioliol C usado (de acuerdo con la invención) está compuesto por 93,3 partes en peso de polioliol 6, 2,4 partes en peso de agente de alargamiento de cadena 2, 2,5 partes en peso de agente reticulador, 0,8 partes en peso de catalizador 1, 0,24 partes en peso de catalizador 2, 0,1 partes en peso de catalizador 3, 0,36 partes en peso de estabilizador de espuma y 0,3 partes en peso de agente expansor.

### Ejemplos 1 y 2

Preparación de los polioles 4 y 5 (de acuerdo con la invención):

20 En un reactor de 250 l se dispusieron 48,1 kg (polioliol 4) o 57,95 kg (polioliol 5) de un polipropilenglicol con una masa molar de 1000 g/mol (polioliol 4) o 500 g/mol (polioliol 5). Para ello se añadieron 720 g de una suspensión al 5 % de cianuro de metal doble. La mezcla se calentó a vacío con alimentación de nitrógeno para eliminar trazas de agua. Tras la dosificación de poco óxido de propileno y el inicio de la reacción se añadió en primer lugar óxido de propileno, después una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en la proporción en masa de 45:55 hasta obtener el producto final con una masa molar de 5900 g/mol (polioliol 4) o 1900 g/mol (polioliol 5), de modo que se hicieran reaccionar en total un 25 % en peso de óxido de etileno, con respecto a la masa de polioliol 4 o 5.

Análisis de los productos de acuerdo con la invención:

Los polioles se analizaron por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó tetrahidrofurano (THF) o dimetilacetamida (DMAc), como patrón para la determinación del peso molecular se usó poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

30 La determinación del índice de acidez y del índice de OH (por medio del índice de esterificación) se realizó según la norma DIN 53240, parte 2.

Resultados:

polioliol 4: índice de OH 19 mg de KOH/g, índice de acidez 0,007 mg de KOH/g

polioliol 5: índice de OH 57 mg de KOH/g, índice de acidez 0,005 mg de KOH/g

### 35 Ejemplos 3 y 4

Preparación de los polieteroles poliméricos 3 (comparación) y 6 (de acuerdo con la invención)

40 La preparación de los polieteroles poliméricos (polioles 3 y 6) se realizó en un reactor de 200 l. Antes del comienzo de la reacción se llenó el reactor con < 50 % en peso de la cantidad de polioliol de soporte, se lavó con nitrógeno y se calentó hasta la temperatura de síntesis de 125 °C. El macrómero se dosificó durante la síntesis. La parte residual de la mezcla de reacción, que estaba compuesta de polioliol de soporte adicional, iniciador y los monómeros, se dispuso en dos recipientes de dosificación de manera correspondiente a la cantidad de sólido final. La síntesis de los polioles poliméricos se realizó mediante conversión de las materias primas con velocidad de dosificación constante por medio de una mezcladora estática en línea en el reactor. La duración de la dosificación para la mezcla de monómero-moderador ascendió a 150 minutos, mientras que la mezcla de polioliol-iniciador se dosificó durante 165 minutos al reactor. Tras un tiempo de reacción posterior de otros 10 minutos a 125 °C se liberó el producto a una temperatura de 135 °C a vacío (< 0,01 kPa) de los monómeros que no habían reaccionado y otros compuestos volátiles. El producto final se estabilizó con antioxidantes. La síntesis de cantidades de más de 5 kg se realizó en un reactor a presión con agitador de dos etapas y serpentines de refrigeración. Para la desmonomerización se transfirió el producto a otro recipiente.

### 50 Ejemplos 5 a 7

Se hicieron reaccionar mezclas de reacción 1 a 3 tal como se describe a continuación.

## ES 2 526 558 T3

Mezcla de reacción 1 (comparación):

5 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso del componente polioli A (45 °C) y 113 partes en peso de isocianato (40 °C) por medio de una máquina de fundición a baja presión (F20) y esta mezcla se añadió a un molde de aluminio calentado a 35 °C (200 x 200 x 10 mm), se cerró el molde y la espuma celular con película integral de poliuretano así preparada se desmoldó tras 3,5 minutos.

Mezcla de reacción 2 (de acuerdo con la invención):

10 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso del componente polioli B (45 °C) y 110 partes en peso del isocianato (40 °C) por medio de una máquina de fundición de baja presión (F20) y esta mezcla se añadió a un molde de aluminio calentado hasta 35 °C (200 x 200 x 10 mm), se cerró el molde y la espuma celular con película integral de poliuretano así preparada se desmoldó tras 4 minutos.

Mezcla de reacción 3 (de acuerdo con la invención):

15 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso del componente polioli C (45 °C) y 53 partes en peso del isocianato (40 °C) por medio de una máquina de fundición de baja presión (F20) y esta mezcla se añadió a un molde de aluminio calentado hasta 35 °C (200 x 200 x 10 mm), se cerró el molde y la espuma celular con película integral de poliuretano así preparada se desmoldó tras 4 minutos.

Las propiedades mecánicas de la muestra preparada se determinaron tras almacenamiento de 24 horas de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1798, 3386, 53573 y ISO 34-1 y están enumeradas en la tabla 1.

Tabla 1

	Mezcla de reacción 1 (comparación)	Mezcla de reacción 2 (de acuerdo con la invención)	Mezcla de reacción 3 (de acuerdo con la invención)
Peso específico (g/l)	550	550	700
Tiempo de pandeo (min)	3:00	4:00	4:00
Dureza (Shore A)	45	41	50
Resistencia a la tracción (N/mm <sup>2</sup> )	5,1	5,4	6,2
Alargamiento de rotura (%)	386	449	261
Resistencia al desgarre progresivo (N/mm)	4,4	5,9	4,7
Elasticidad de rebote (%)	37	37	35
Propiedad de fatiga por flexión: crecimiento de longitud de grieta tras 100000 ciclos (mm)	rota tras 45000 ciclos	3,4	1,0

20 La tabla 1 muestra que las muestras obtenidas a partir de las mezclas de reacción 2 y 3 de acuerdo con la invención presentan propiedades de fatiga por flexión (3,4 mm o 1,0 mm), crecimiento de longitudes de grieta tras 100.000 ciclos y resistencias al desgarre progresivo (5,9 N/mm o 4,7 N/mm) claramente mejores en comparación con la muestra obtenida a partir de la mezcla de reacción 1. Por consiguiente pueden usarse los materiales de acuerdo con la invención debido a su perfil de propiedades para aplicaciones en las que se usan tanto materiales espumados

25 como elastómeros compactos, tal como por ejemplo suelas de zapato, elementos de amortiguamiento, volantes, rodillos y reposabrazos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano, en el que se mezclan
- (a) poliisocianatos (a-1) o prepolímeros de poliisocianato que pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), poliol (a-2) que contiene óxido de alquileo, y alargador de cadena (a-3), y polioles (b) o (c), que están compuestos por
- (b) polieterpolioles que pueden obtenerse mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno a alquilenglicoles o polialquilenglicoles, con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 % o
- (c) polieterpolioles poliméricos a base de polieterpolioles que pueden obtenerse mediante adición de óxido de propileno y óxido de etileno a alquilenglicoles o polialquilenglicoles, con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 %, estando contenidos al menos uno de los componentes (b) o (c) o los dos componentes (b) y (c); y
- (d) alargadores de cadena,
- (e) catalizadores,
- (f) agentes expansores que contienen agua y eventualmente
- (g) otros coadyuvantes y/o aditivos
- para obtener una mezcla de reacción y se cura en un molde para obtener el cuerpo moldeado de poliuretano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los polieterpolioles (b) pueden obtenerse mediante reacción de (i) alquilenglicol o polialquilenglicol con un peso molecular promedio en número de 46 g/mol a 8000 g/mol, con en primer lugar (ii) óxido de 1,2-propileno puro y a continuación (iii) una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los polieterpolioles pueden obtenerse mediante reacción de (i) propilenglicol o polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 76 g/mol a 4000 g/mol y (iii) una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** la mezcla (iii) contiene del 30 % al 95 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 5 % al 70 % en peso de óxido de etileno.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se hace reaccionar del 5 % al 80 % en peso de la mezcla (iii), con respecto al polieterpoliol preparado (b).
6. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el prepolímero de poliisocianato (a) presenta un contenido en NCO del 8 % al 28 %.
7. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como poliol (a-2) se usa exclusivamente poli(óxido de propileno).
8. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el alargador de cadena (a-3) contiene tripropilenglicol.
9. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como alargador de cadena (d) se usan 1,4-butanodiol y/o monoetilenglicol.
10. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 6, **caracterizado porque** como alargador de cadena (d) se usa una mezcla de 1,4-butanodiol y monoetilenglicol.
11. Cuerpo moldeado de poliuretano que pueda obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Suela de zapato que contiene un cuerpo moldeado de poliuretano que puede obtenerse mezclando
- (a) poliisocianatos (a-1) o prepolímeros de poliisocianato que pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), poliol (a-2) que contiene óxido de alquileo, y alargador de cadena (a-3), y polioles (b) o (c), que están compuestos por
- (b) polieterpolioles que contienen óxido de propileno y óxido de etileno con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 %, o
- (c) polieterpolioles poliméricos a base de polieterpolioles que contienen óxido de propileno y óxido de etileno con un contenido en óxido de etileno del 0,5 % al 60 % en peso y un contenido en grupos OH primarios del 1 % al 45 %, estando contenidos al menos uno de los componentes (b) o (c) o los dos componentes (b) y (c); y
- (d) alargadores de cadena,
- (e) catalizadores,
- (f) agentes expansores que contienen agua y eventualmente
- (g) otros coadyuvantes y/o aditivos
- para obtener una mezcla de reacción y curándose en un molde para obtener el cuerpo moldeado de poliuretano.

13. Suela de zapato según la reivindicación 12, **caracterizada porque** los polieterpolioles (b) pueden obtenerse mediante reacción de (i) alquilenglicol o polialquilenglicol con un peso molecular promedio en número de 46 g/mol a 8000 g/mol, con en primer lugar (ii) óxido de 1,2-propileno puro y a continuación (iii) una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.
- 5 14. Suela de zapato según la reivindicación 12, **caracterizada porque** los polieterpolioles pueden obtenerse mediante reacción de (i) propilenglicol o polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 76 g/mol a 4000 g/mol y (iii) una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.
15. Suela de zapato según la reivindicación 13 o 14, **caracterizada porque** la mezcla (iii) contiene del 30 % al 95 % en peso de óxido de 1,2-propileno y del 5 % al 70 % en peso de óxido de etileno.