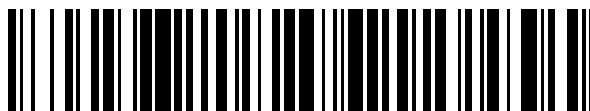


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 886**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2010 E 10787789 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2510028**

54 Título: **Cuerpos moldeados de espuma de poliuretano con estabilidad dimensional**

30 Prioridad:

11.12.2009 EP 09178861

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

04.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAMM, ANDRE;
LORUSSO, MICHELE y
CUBUKCU, ERHAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 544 886 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 espuma de poliuretano con estabilidad dimensional

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano con una densidad de 150 a 450 g/l en el que se mezclan a) poliisocianatos orgánicos con b) polioles, que contienen b1) poliesteroles y b2) polieteroles poliméricos con una proporción de grupos OH primarios inferior al 50 %, c) agentes de expansión que contienen agua y, dado el caso, d) alargadores de cadena y/o reticulantes, e) catalizadores y f) otros coadyuvantes y/o aditivos, para dar una mezcla de reacción, se añaden a un molde y se dejan reaccionar para dar un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano. Además, la presente invención se refiere al uso de dichos cuerpos moldeados de espuma de poliuretano como suelas de zapatos.

En los últimos años se ha establecido una tendencia hacia las suelas de zapatos ligeras. La reducción de la densidad en suelas de zapatos de poliuretano genera, de todas las maneras, problemas con la estabilidad dimensional del cuerpo moldeado. Esto significa que la suela total se reduce o bien la calidad superficial de las suelas de zapatas empeora debido a sitios contraídos.

Para mejorar la estabilidad dimensional de los poliuretanos se discuten en la literatura distintas posibilidades. Por ejemplo, el documento DE 2402734 describe la fabricación de espumas integrales de poliuretano en la que se mezcla un prepolímero a base de poliesterol con un componente de polioliol a base de polieteroles. Es una desventaja en los sistemas de poliuretano fabricados de este modo que debido a la incompatibilidad de los poliester- y polieteroles empeoran las propiedades mecánicas y no puede impedirse una contracción de las espumas integrales de poliuretano.

Otra posibilidad descrita en la literatura es el uso de polioles de injerto o poliméricos. Así, el documento EP 1 042 384 describe la fabricación de suelas de zapatos con estabilidad dimensional de baja densidad a base de polieterol usando cantidades grandes de polieter-(polioles de injerto). Las desventajas de este procedimiento son sus propiedades mecánicas claramente empeoradas en comparación con suelas de zapatos a base de poliesterol. Además, la alta proporción de polieteroles poliméricos repercute desventajosamente en la viscosidad del componente polioliol.

En los documentos EP 1 790 675 y EP 1 756 187 se describe el uso de polioles poliméricos a base de poliesteroles en un poliesterpoliuretano. Debido a la viscosidad más elevada de cantidades grandes de poliester-(polioliol polimérico) estos sistemas son claramente más difíciles de procesar. Además, los documentos EP 1 790 675 y EP 1 756 187 divulgan el uso de polioles poliméricos a base de polieterol en un sistema de poliesterolpoliuretano. Los documentos muestran en el ejemplo comparativo que el uso de polieteroles poliméricos proporciona una espuma intergral con una superficie insuficiente y una estructura celular gruesa.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano, en particular una espuma integral de poliuretano, que no se contrae tampoco en intervalos de densidad inferiores a 500 g/l y que presenta un estado de la superficie sobresaliente.

Este objetivo se logra mediante un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano con una densidad de 150 a 450 g/l que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que se mezclan a) poliisocianato orgánico con b) polioles, que contienen b1) poliesteroles y b2) polieteroles poliméricos con una proporción de grupos OH primarios inferior al 50 %, c) agentes de expansión que contienen agua y, dado el caso, d) alargadores de cadena y/o reticulantes, e) catalizadores y f) otros coadyuvantes y/o aditivos, para dar una mezcla de reacción, se añaden a un molde y se dejan reaccionar para dar un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano.

Se denominan cuerpos moldeados de espuma de poliuretano en el marco de la invención a espumas de poliuretano que se fabrican en un molde. Se entiende que las espumas integrales de poliuretano en el sentido de la invención son espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 con una zona exterior que, debido al proceso de conformación, presenta una densidad más elevada que el núcleo. La densidad aparente total en promedio a lo largo del núcleo y la zona exterior se encuentra, a este respecto, en el intervalo de 150 g/l a 450 g/l. Dado que también se fabrican espumas integrales de poliuretano en un molde, el cuerpo moldeado de espuma de poliuretano comprende también espumas integrales de poliuretano.

Los poliisocianatos (a) orgánicos y/o modificados que se usan para la fabricación de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano (a) comprenden los isocianatos divalentes o con una valencia superior, alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos por el estado de la técnica (componente a-1), así como mezclas discretionales de los mismos. Ejemplos son 4,4'-metanodifenildiisocianato, 2,4'-metanodifenildiisocianato, las mezclas de metanodifenildiisocianatos monoméricos y homólogos de varios núcleos del metanodifenildiisocianato (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4- o 2,6-toluidilendiisocianato (TDI) o mezclas de los isocianatos mencionados.

Se usa preferentemente 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferentemente puede contener del 0 al 20 % en peso de 2,4'-MDI y cantidades reducidas, de hasta el 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina.

También pueden usarse cantidades reducidas de polifenilenoipolimetilpoliisocianato (MDI polimérico). La cantidad total de estos poliisocianatos con alta funcionalidad no debería sobrepasar el 5 % en peso del isocianato usado.

5 El componente poliisocianato (a) se usa preferente 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, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (a-2) para dar prepolímeros.

Los polioles (a-2) son conocidos por el experto y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. A este respecto, preferentemente, como polioles (a-2) se usan los poliesteres descritos en b1).

10 Dado el caso se añaden a los polioles mencionados en la preparación de los prepolímeros de isocianato alargadores de cadena o reticulantes habituales. Dichas sustancias se describen más adelante en d).

Los polioles b) contienen poliesteres b1) y polieteres poliméricos b2) con una proporción de grupos OH primarios inferior al 50 %, así como dado el caso poliesteres poliméricos b3) y/o otros polioles, por ejemplo polieteres b4).

15 Como poliesteres b1) pueden usarse poliesteres que se usan habitualmente en la química de poliuretano. Los poliesteres b1) pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxílicos, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se consideran, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáceo, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. A este respecto pueden usarse ácidos dicarboxílicos tanto individualmente como también en mezclas entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los derivados de ácidos dicarboxílicos correspondientes, tales como, por ejemplo, ésteres de ácidos dicarboxílicos de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Preferentemente se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácidos succínico, ácido glutárico y ácido adípico en relaciones de cantidades de, por ejemplo, 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y especialmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di- y polihidroxílicos, especialmente 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. Preferentemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Se pueden usar también poliesterpolioles constituidos por lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona, o ácidos hidroxycaproicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaproico.

30 Para la preparación de los poliesterpolioles pueden policondensarse los poli(ácidos carboxílicos) y/o derivados de poli(ácidos carboxílicos) orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferentemente alifáticos, y alcoholes polihidroxílicos en ausencia de catalizadores o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, de forma adecuada en una atmósfera de gas inerte, tal como, por ejemplo: nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros, en la masa fundida a temperaturas de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C, dado el caso a presión reducida, hasta el índice de acidez deseado, que preferentemente es inferior a 10, de modo particularmente preferente inferior a 2. Según una forma de realización preferente se policondensa como mezcla de transesterificación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta un índice de acidez de 80 a 30, preferentemente de 40 a 30, a presión normal y a continuación a una presión inferior a 500 hPa, preferentemente de 50 a 150 hPa. Como catalizadores de esterificación se consideran, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. No obstante, la policondensación también puede llevarse a cabo en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para retirar mediante destilación azeotrópica el agua de condensación. Para la preparación de los poliesterpolioles se policondensan los poli(ácidos carboxílicos) y/o derivados de poli(ácidos carboxílicos) orgánicos y alcoholes polihidroxílicos preferentemente en relaciones molares de 1:1 a 1,8, preferentemente 1:1,05 a 1,2.

45 Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferentemente una funcionalidad de 2 a 4, especialmente de 2 a 3, y un peso molecular promedio en número de 480 a 3000, preferentemente de 1000 a 3000 g/mol.

50 Además de los poliesteres b1) también pueden usarse además otros polioles, por ejemplo polieteres b4). Como polieteres b4) pueden usarse polieteres que se usan habitualmente en la química de poliuretano. Los polieteres b4) pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos unidos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio o fluoruro-eterato de boro a partir de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Además, como catalizadores pueden usarse también compuestos de cianuro multimetálico, denominados catalizadores DMC. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de forma alterna entre sí o como mezclas. Son preferentes mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno.

Como moléculas iniciadoras se consideran agua o alcoholes di- y trihidroxílicos, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

Los polieterpolioles, preferentemente polioxipropileno-polioxi-etileno-polioles, poseen preferentemente una funcionalidad de 2 a 3 y pesos moleculares promedio en número de 1.000 a 8.000, preferentemente de 2.000 a 6.000 g/mol. Preferentemente se usa, con respecto al peso del poliésterol (b1), menos del 50 % en peso, de modo particularmente preferente menos del 20 %, de modo muy particularmente preferente menos del 5 % en peso y especialmente nada de polieterol.

En general son polioles poliméricos conocidos y disponibles comercialmente. Los polioles poliméricos se preparan mediante polimerización radicalaria de los monómeros, preferentemente acrilonitrilo, estireno, así como dado el caso otro monómero, un macrómero y dado el caso un moderador usando un iniciador radicalario, principalmente compuestos azoicos o de peróxido, en un polieterol o un poliésterol como fase continua. A este respecto, los polioles poliméricos que se han preparado en un polieterol como fase continua se denominan polieteroles poliméricos y polioles poliméricos, los que se han preparado en un poliésterol como fase continua se denominan poliésteroles poliméricos (b3). El polieterol o el poliésterol que representa la fase continua y, con ello, el medio de dispersión, se denomina frecuentemente también poliol de soporte. Por ejemplo, para la preparación de polioles poliméricos se pueden mencionar en el presente documento los documentos de patente US 4568705, US 5830944, EP 163188, EP 365986, EP 439755, EP 664306, EP 622384, EP 894812 y WO 00/59971.

Habitualmente esta es una polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en relaciones en peso de 90:10 a 10:90, preferentemente de 70:30 a 30:70.

Como polioles de soporte se consideran todos los polioles descritos en b1) y b4). A este respecto, los polieteroles para la preparación de los polieteroles poliméricos presentan un contenido de grupos OH primarios inferior al 50 % en peso, de modo particularmente preferente inferior al 30 % y especialmente inferior al 10 %.

Los macrómeros, también denominados estabilizantes, son polieteroles o poliésterpolioles lineales o ramificados con pesos moleculares > 1000 g/mol, que contienen al menos un grupo terminal reactivo etilénicamente insaturado. El grupo etilénicamente insaturado puede introducirse en un poliol ya existente mediante reacción con ácidos carboxílicos tales como ácido acrílico, halogenuros de ácido carboxílico tales como cloruro de ácido acrílico, anhídridos de ácidos carboxílico, tales como anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato, epóxidos etilénicamente insaturados tales como 3,4-epóxido de 1-vinil-ciclohexeno, monóxido de 1-butadieno, vinilglicidiléter, metacrilato de glicidilo y alilglicidiléter, así como derivados de isocianato, tales como 3-isopropenil-1,1-dimetilbencilisocianato, metaacrilato de isocianatoetilo. Otro modo es la preparación de un poliol mediante alcoxidación de óxido de propileno y óxido de etileno usando moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo y una insaturación etilénica. Los ejemplos de dichos macrómeros se describen en los documentos US 4390645, US 5364906, EP 0461800, US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 y US 6013731.

Durante la polimerización radicalaria se introducen los macrómeros en la cadena polimérica. Con ello se forman copolímeros con bloques de poliéter o poliéster y uno de poli-acrilonitrilo-estireno, que actúan en la interfase de fase continua y fase dispersa como mediador de fases y suprimen la aglomeración de partículas de poliol polimérico. La proporción de los macrómeros puede ser hasta superior al 90 % en peso y es habitualmente del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso y de modo particularmente preferente del 1 al 15 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.

Para la preparación de polioles poliméricos se usan habitualmente moderadores, también denominados agentes de transferencia de cadena. Los moderadores reducen mediante transferencia de cadena de los radicales en crecimiento el peso molecular de los copolímeros que se están formando, con lo que se reduce la reticulación entre las moléculas poliméricas, lo que influye en la viscosidad y la estabilidad de dispersión, así como la filtrabilidad de los polioles poliméricos. La proporción de los moderadores es habitualmente 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, isopropano), etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos, tales como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, tioglicolato de 2-etilhexilo, tioglicolato de metilo, ciclohexil-mercaptano, así como compuestos de enoléter, morfolina y α -(benzoiloxi)estireno. Se usa preferentemente alquilmercaptano.

Para iniciar la polimerización radicalaria se usan habitualmente compuestos de peróxido o azoicos, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, peróxido de di-t-butilo, carbonato de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peroxi-1-metilpropanoato de t-butilo, peroxi-2-etilpentanoato de t-butilo, peroxioctanoato de t-butilo y perftalato de di-t-butilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo). La proporción de los iniciadores es habitualmente del 0,1 al 6 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.

La polimerización radicalaria para la preparación de polioles poliméricos se lleva a cabo debido a la velocidad de reacción de los monómeros, así como a la semivida de los iniciadores, habitualmente a temperaturas de 70 a 150 °C y a una presión de hasta 2000 kPa. Condiciones de reacción preferentes para la preparación de polioles poliméricos son temperaturas de 80 a 140 °C a una presión de presión atmosférica a 1500 kPa.

- 5 Los polioles poliméricos se preparan en procedimientos en continuo, usando recipientes con agitación con carga y descarga en continuo, cascadas de recipientes con agitación, reactores tubulares y reactores de bucle con carga y descarga en continuo, o en procedimientos discontinuos, por medio de un reactor de lotes o un reactor de semilotes.

10 La reacción para la preparación de los polioles poliméricos también puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte. Como disolventes pueden usarse, por ejemplo: benceno, tolueno, xileno, acetonitrilo, hexano, heptano, dioxano, acetato de etilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, etc. Son preferentes benceno, xileno y tolueno.

15 Monómeros etilénicamente insaturados adecuados para la preparación de la porción de sólidos del polioliol polimérico son, por ejemplo, butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilistireno, ciclohexilestireno, bencilrestireno y derivados similares; estirenos sustituidos tales como cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, fenóxido de p-
 20 vinilo y derivados similares; acrilatos y acrilatos sustituidos tales como acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metacrilato, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclo-hexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo, metacrilonitrilo, alfa-etoxiacrilato de etilo, alfaacetaminoacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencilacrilamida, N-butilacrilamida, metacrilolformamida y derivados similares; ésteres vinílicos, viniléteres, vinilcetonas, etc., tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de isopropenilo, formiato de vinilo, acrilatos de vinilo, metacrilato de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno, vinilnaftalina, vinilmetiléter, vinilpropiléter, vinilbutiléter, vinil-2-etilhexiléter, vinilfeniléter, vinil-2-
 25 metoxietiléter, metoxibutadieno, vinil-2-butoxiéter, 2,4-dihidro-1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxidiéter, vinilmetilcetona, viniletilcetona, vinilfenilcetona, viniletilsulfona, n-metil-n-vinilacetamida, n-vinilpirrolidona, vinilimidazol, divinilsulfóxido, divinilsulfona, vinilsulfonato de sodio, vinilsulfonato de metilo, n-vinilpirrol, fosfonato de vinilo y derivados similares; fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido maleico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de glicidilo, alcohol alílico, monoéster glicólico de ácido itacónico, vinilpiridina y derivados similares. Monómeros etilénicamente insaturados preferentes son estireno, acrilonitrilo, acrilatos y acrilamidas.

30 En una forma de realización preferente se usan como monómeros etilénicamente insaturados acrilonitrilo, estireno, en particular estireno y acrilonitrilo en una relación de 1:3 a 3:1. Preferentemente se añade además para la polimerización un macrómero. Dado el caso la polimerización se lleva a cabo también usando un moderador y usando un iniciador radicalario.

35 En una forma de realización preferente la porción de sólidos contiene acrilonitrilo, estireno y macrómero, siendo la proporción de acrilonitrilo del 10 al 75 % en peso y preferentemente del 25 al 35 % en peso, la proporción de estireno del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 55 al 70 % en peso y la proporción de macrómero del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 6 % en peso, con respecto al peso total de la porción de sólidos del polioliol polimérico.

40 En una forma de realización preferente el polioliol polimérico presenta una proporción de sólidos del 10 al 90 % en peso, de modo particularmente preferente del 15 al 60 y especialmente del 20 al 55 % en peso, con respecto al peso total del polioliol polimérico. A este respecto la proporción de sólidos, con respecto al peso total del componente polioliol b) es preferentemente del 1 al 10 % en peso, de modo particularmente preferente del 2 al 7 % en peso y especialmente del 2,5 al 6 % en peso.

45 El contenido de sólidos de polioles poliméricos se calcula a partir de la relación porcentual de los monómeros y de los macrómeros usados, con respecto a los polioles de soporte usados, y se determina en el polioliol polimérico preparado habitualmente gravimétricamente a partir de la relación porcentual de la masa de sólidos con respecto a la masa total del polioliol polimérico.

50 La proporción de polieterol polimérico b2) en el peso total del componente polioliol b) es preferentemente del 0,5 al 20 % en peso. La proporción de poliesteroles poliméricos b3) en el peso total del componente polioliol b) es preferentemente del 0 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 10 % en peso. Si se usan conjuntamente polieterol polimérico b2) y polieterol polimérico b3) la relación de polieterol polimérico b2) con respecto a polieterol polimérico b3) es preferentemente de 1 : 20 a 20 : 1, de modo particularmente preferente de 1 : 5 a 5 : 1. A este respecto se usa una combinación de polieterol polimérico b2) y poliesterol polimérico b3) preferentemente para la fabricación de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano con una altura de al menos 1,5 cm, de modo particularmente de al menos 5 cm. A este respecto, por "altura" del cuerpo moldeado de espuma de poliuretano se entiende la distancia mayor en el molde para la fabricación del cuerpo moldeado de espuma de poliuretano según la invención en dirección ascendente de la espuma.

Además, en la fabricación de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano se añaden agentes de expansión c). Estos agentes de expansión c) contienen agua. Como agentes de expansión c) pueden usarse, además de agua, adicionalmente, compuestos con actividad química y/o física conocidos en general. Por agentes de expansión químicos se entiende compuestos que forman productos gaseosos mediante reacción con isocianato, tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por agentes de expansión físicos se entiende compuestos que están disueltos o emulsionados en las materias primas para la fabricación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de formación de poliuretano. A este respecto, son por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, tales como, por ejemplo, alcanos perfluorados, tales como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de los mismos, 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, como agente de expansión se usa una mezcla que contiene al menos uno de estos agentes de expansión y agua, en particular agua como único agente de expansión.

El contenido de agua es, en una forma de realización preferente, del 0,1 al 2 % en peso, preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,3 al 1,2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes a) a f). En otra forma de realización preferente se añaden a la reacción de los componentes a) a f) como agente de expansión adicional microesferas huecas que contienen agente de expansión físico. Las microesferas huecas pueden usarse también en mezcla con los agentes de expansión mencionados anteriormente.

Las microesferas huecas están constituidas habitualmente por una envoltura de polímero termoplástico y están rellenas en el núcleo con una sustancia líquida de punto de ebullición reducido a base de alcanos. La fabricación de dichas microesferas huecas se describe, por ejemplo, en el documento US 3 615 972. Las microesferas huecas presentan, en general, un diámetro de 5 a 50 mm. Ejemplos de microesferas huecas adecuadas se pueden obtener con la denominación comercial Expancell® de la empresa Akzo Nobel.

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), c) y d).

Como alargadores de cadena y/o reticulantes d) se usan sustancias con un peso molecular preferentemente inferior a 500 g/mol, de modo particularmente preferente de 60 a 400 g/mol, presentando los alargadores de cadena 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y los reticulantes 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Estos pueden usarse preferentemente individualmente o en forma de mezclas. Preferentemente, se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, de modo particularmente preferente de 600 a 300 y especialmente de 60 a 150. Se consideran, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxiethyl)-hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/o óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras. Como alargadores de cadena (d) se usan de modo particularmente preferente mono-etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o mezclas de los mismos.

Siempre que se usen alargadores de cadena, reticulantes o mezclas de los mismos, se usan estos, de forma apropiada, en cantidades del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 1,5 al 50 % en peso y especialmente del 2 al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes b) y d).

Como catalizadores e) para la fabricación de espumas de poliuretano se usan preferentemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los polioles b) y dado el caso alargadores de cadena y reticulantes d) con los poliisocianatos a) orgánicos, dado el caso modificados. Se pueden mencionar, 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'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazin, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. También se consideran compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos de estaño orgánicos, 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 metálicos orgánicos pueden usarse solos o preferentemente en combinación con aminas muy básicas. Si el componente (b) es un éster, se usan preferentemente exclusivamente catalizadores amínicos.

Se usa preferentemente del 0,001 al 5 % en peso, especialmente del 0,05 al 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizadores, con respecto al peso del componente b).

A la mezcla de reacción para la fabricación de espumas de poliuretano pueden añadirse, dado el caso, también coadyuvantes y/o aditivos f). Se pueden mencionar, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma,

reguladores celulares, agentes de desmoldeo adicionales, cargas, colorantes, pigmentos, protectores frente a la hidrólisis, sustancias absorbentes del olor y sustancias con actividad fungistática y/o bacteriostática.

5 Como sustancias tensioactivas se consideran, por ejemplo, compuestos que ayudan en la homogeneización de los materiales de partida y, dado el caso, también son adecuadas para regular la estructura celular. Se pueden
 10 mencionar, por ejemplo, emulsionantes, tales como sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina ácida de aceite, dietanolamina ácido de estearina, dietanolamina ácido de ricinol, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, tales como
 15 polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de ácido de aceite de ricino o de ricinol, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano. Para la mejora del efecto emulsionante, de la estructura celular y/o la estabilización de la espuma son también adecuados acrilatos oligoméricos con restos polioxialquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se usan habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente b).

15 Como agentes de desmoldeo adicionales pueden mencionarse, por ejemplo: Productos de reacción de ésteres de ácidos grasos con poliisocianatos, sales de polisiloxanos y ácidos grasos que contienen grupos amino, sales de ácidos carboxílicos saturados o insaturados (ciclo)alifáticos con al menos 8 átomos de C y aminas terciarias, así como especialmente agentes de desmoldeo internos, tales como ésteres y/o amidas de ácidos carboxílicos, preparados mediante esterificación o amidación de una mezcla de ácido montánico y al menos un ácido carboxílico
 20 alifático con al menos 10 átomos de C con alcanolaminas, polioles y/o poliaminas al menos difuncionales con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, tal como se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 153 639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tal como se divulgan, por ejemplo, en el documento DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuestos imino, la sal metálica de un ácido carbóxico y, dado el caso, un ácido carboxílico, tal como se divulgan, por ejemplo, en el documento US 4 764 b37. Preferentemente, las mezclas de reacción según la invención no contienen ningún agente de desmoldeo adicional.

30 Como cargas, especialmente cargas con efecto de refuerzo, se entiende las cargas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de recubrimiento, etc. orgánicos e inorgánicos habituales, conocidos de por sí. Por ejemplo, se pueden mencionar individualmente: cargas inorgánicas tales como minerales de silicatos, por ejemplo silicatos estratificados tales como antigorita, bentonita, serpentina, hornablenda, anfíbol, crisotilo 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, espato pesado y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc, así como vidrio y otros materiales. Se usan preferentemente caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio. Como cargas orgánicas se consideran, por ejemplo: hollín, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y, en particular, fibras de carbono.

40 Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse solas o en forma de mezclas y se añaden a la mezcla de reacción preferentemente en cantidades del 0,5 al 50 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes a) a d).

45 Es también un objeto de la presente invención un procedimiento de fabricación de un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano, especialmente una espuma integral de poliuretano en el que los componentes a) a c) y dado el caso d), e) y/o f) se mezclan conjuntamente en cantidades tales que la relación equivalente de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y (d) sea de 1 : 1 a 0,8 : 1,25 , preferentemente de 1 : 1 a 0,9 : 1,15.

50 Los cuerpos moldeados de espuma de poliuretano según la invención se fabrican preferentemente según el procedimiento de una sola operación usando la técnica a baja presión o a alta presión en moldes cerrados, adecuadamente calentados. El molde está fabricado 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, Munich, Viena, 1975, o en "Kunststoffhandbuch", volumen 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

55 Los componentes de partida a) a f) se mezclan para ello preferentemente a una temperatura de 15 a 90 °C, de modo particularmente preferente de 25 a 55 °C y la mezcla de reacción se introduce, dado el caso a presión aumentada en el molde. El mezclado puede llevarse a cabo mecánicamente por medio de un agitador o un tornillo agitador o a presión elevada en el denominado procedimiento de inyección a contracorriente. La temperatura del molde es, de forma adecuada, de 20 a 160 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, de modo particularmente preferente de 30 a 60 °C. A este respecto, en el marco de la invención, la mezcla de los componentes a) a f) en caso de conversiones de reacción inferiores al 90 %, con respecto a los grupos isocianato, se denomina mezcla de reacción.

La cantidad de la mezcla de reacción introducida en el molde se fija de modo que el cuerpo moldeado obtenido, especialmente espumas integrales, presente una densidad de 150 g/l a 450 g/l. El grado de compresión para la

fabricación de las espumas integrales de poliuretano según la invención se encuentran en el intervalo de 1,1 a 8,5, preferentemente de 1,7 a 7,0.

5 Los cuerpos moldeados de espuma de poliuretano según la invención se usan preferentemente como suelas de zapatos y de modo particularmente preferente (entre)suelas, por ejemplo, calzado de calle, calzado deportivo, sandalias y botas. En particular, las espumas integrales de poliuretano según la invención se usan como entresuelas para calzado deportivo o como material de suela de calzado de señora de tacón alto. A este respecto, el grosor de la suela en los sitios más gruesos es preferentemente superior a 3 cm, de modo particularmente preferente superior a 5 cm. Además, las espumas de poliuretano según la invención pueden usarse en la zona interior de medios de transporte, por ejemplo en automóviles como volantes, reposacabezas o interruptores o como reposabrazos de sillas. Otras posibilidades de uso son como reposabrazos para sillas o como asientos de motocicletas. A 10 continuación se explicará la invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

Materias primas usadas

- 15 Poliol 1: Poliesterol a base de ácido adípico, monoetilenglicol, dietilenglicol y glicerina con un índice OH de 91 mg de KOH/g y una viscosidad de 261 mPas a 75 °C
- Poliol 2: Poliesterol a base de una mezcla de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, monoetilenglicol y glicerina con un índice OH de 58 mg de KOH/g y una viscosidad de 430 mPas a 100 °C. Poliol 3: Poliesterol a base de una mezcla de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y monoetilenglicol con un índice OH de 56 mg de KOH/g y una viscosidad de 650 mPas a 75 °C.
- 20 Poliol 4: Poliol de injerto basado en un poliesterol a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con una capucha terminal de óxido de etileno, una proporción de sólidos del 45 % en peso, un índice OH de 20 mg de KOH/g y una viscosidad de 7500 mPas a 25 °C
- Poliol 5: Poliesterol a base de ácido glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con una capucha mixta de óxido de etileno/de propileno, un índice OH de 56 mg de KOH/g y una viscosidad de 460 mPas a 25 °C
- 25 Poliol 6: Poliol a base de poliol 5 con una proporción de sólidos del 45 % en peso, un índice OH de 30 mg de KOH/g y una viscosidad de 4500 mPas a 25 °C
- Poliol 7: Poliol de injerto PM 245® de la empresa Synthesia basado en poliesterol con un índice OH de 60 mg de KOH/g
- A de C 1: monoetilenglicol
- 30 C1: trietanolamina
- C2: glicerina
- Cat 1: Dabco disuelto en monoetilenglicol
- Cat 2: Niax A1® de la empresa Air Products
- Estabil: Dabco DC 193® de la empresa Air Products
- 35 ISO1: MDI monomérico
- ISO 2: MDI monomérico, que contiene aproximadamente el 25 % en peso de monómero MDI modificado con carbodiimida
- DIBIS: bis-cloroformiato de diglicol
- PC: pasta colorante
- 40 Preparación del prepolímero:
- Prepolímero 1 (Prepo 1):
- En un matraz de 4 bocas de 2 l con entrada de nitrógeno, agitación, refrigeración y embudo de goteo se dispusieron 927,9 g de ISO 1, 75 g de ISO 2 y 0,15 g de DIBIS y se calentó a aproximadamente 60 °C. A 60 °C se añadieron lentamente en un periodo de 30 minutos 496,95 g del poliol 1 y se agitó durante 2 horas a 80 °C. El prepolímero 45 obtenido tenía un contenido de NCO del 20,0 %

Prepolímero 2 (Prepo 2):

ES 2 544 886 T3

En un matraz de 4 bocas de 2 l con entrada de nitrógeno, agitación, refrigeración y embudo de goteo se dispusieron 884,85 g de ISO 1, 180 g de ISO 2 y 0,15 g de DIBIS y se calentó a aproximadamente 60 °C. A 60 °C se añadieron lentamente en un periodo de 30 minutos 435 g del polioli 2 y se agitó durante 2 horas a 80 °C. El prepolímero obtenido tenía un contenido de NCO del 21,8 %

- 5 Se llevaron a cabo los ejemplos E1 a E4 según la invención, así como los ejemplos comparativos C1 a C4. Para ello se mezclaron los componentes indicados en la tabla 1 (datos en partes en peso) con los prepolímeros de isocianato marcados en el índice de isocianato indicado y, en cada caso, se espumó de forma libre una vez y se dispuso una vez en un molde de suela con la altura de tacón indicada en la tabla en cm (AT), de modo que se produjera un cuerpo moldeado con una densidad de 380 g/l. La densidad de la espuma de poliuretano espumada de forma libre en g/l (densidad libre) se indica también en la tabla 1.

Tabla 1:

	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4
Poliol 1	83,5	73,5	76,0		73,5			
Poliol 2				28,49		28,49	28,49	28,49
Poliol 3				46,88		46,88	46,88	46,88
Poliol 4		10						
Poliol 5			7,5					
Poliol 6					10	6,17	6,17	1,43
Poliol 7				6,17				4,75
A de C 1	13,39	13,39	13,39	12,35	13,39	12,35	12,35	12,35
C1				0,29		0,29	0,29	0,29
C2	0,41	0,41	0,41		0,41			
Cat 1	0,93	0,93	0,93	1,24	0,93	1,24	1,24	1,24
Cat 2	0,10	0,1	0,1		0,1			
Estabil	1,03	1,03	1,03	0,22	1,03	0,22	0,22	0,22
Prepo 1	X	X	X		X			
Prepo 2				X		x	X	X
agua	0,64	0,64	0,64	0,56	0,64	0,56	0,56	0,56
FP				3,8		3,8	3,8	3,8
Índice	98	98	98	100	98	100	100	100
Densidad libre	196	180	198	213	193	213	213	210
AT	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	10	10

- 15 24 horas después de la fabricación se examinaron los cuerpos moldeados. A este respecto, tanto la espuma espumada de forma libre como también los cuerpos moldeados según los ejemplos comparativos C1 a C4 mostraron una contracción clara o respectivamente una contracción local en la superficie.

- 20 La espuma espumada de forma libre, como también el cuerpo moldeado según los ejemplos E1 a E4 según la invención, no mostraron ningún signo de contracción. Además los cuerpos moldeados se caracterizaron por una buena calidad superficial. El cuerpo moldeado según el ejemplo E3 presentaba en el tercio superior de la suela una estructura celular gruesa no homogénea que se comprimió bajo una carga (cuerpo humano) y, así, repercutió negativamente sobre la estabilidad del zapato. Mediante la combinación de polieterol polimérico y poliesterol polimérico según el ejemplo E4 pudo superarse esta desventaja. La espuma integral de poliuretano según el ejemplo E4 mostró una estructura de espuma microcelular homogénea.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano con una densidad de 150 a 450 g/l, en el que se mezclan
 - a) poliisocianatos orgánicos con
 - 5 b) polioles que contienen
 - b1) poliesteroles
 - b2) polieteroles poliméricos con una proporción de grupos OH primarios inferior al 50 %.
 - c) agentes de expansión que contienen agua y dado el caso
 - d) alargadores de cadena y/o reticulantes,
 - 10 e) catalizadores y
 - f) otros coadyuvantes y/o aditivos,

para dar una mezcla de reacción, se disponen en un molde y se dejan reaccionar para dar un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de agua es del 0,1 al 2 % en peso, con respecto a los componentes (a) a (f).
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente b) contiene como componente b3) un poliesterol polimérico.
4. Cuerpo moldeado de espuma de poliuretano que puede obtenerse según una de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Uso de un cuerpo moldeado de espuma de poliuretano según la reivindicación 4 como suela de zapatos.