(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 546 179**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08J 9/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2011 E 11784987 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2640760**

(54) Título: **Elemento de amortiguación novedoso en suelas de zapatos**

(30) Prioridad:

16.11.2010 WO PCT/CN2010/078793

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

PRISSOK, FRANK;
KAMM, ANDRE;
CHEN, BIN-ERIC y
TOH, YOKE KHIM RAYMOND

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 546 179 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

Elemento de amortiguación novedoso en suelas de zapatos

La presente invención se relaciona con un proceso para producir una suela de zapato que comprende un material hibrido hecho de una espuma de poliuretano como material de matriz y partículas espumadas de poliuretano termoplástico al preparar una incrustación de partículas (c'') expandidas unidas de poliuretano termoplástico y colocar las partículas expandidas unidas de poliuretano termoplástico en un molde e incrustar la incrustación con una mezcla de reacción obtenible al mezclar (a) poliisocianatos con (b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y si es adecuado, con (d) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con (e) catalizadores y con (f) agentes de soplado y con (g) aditivos adicionales y hacer reaccionar la mezcla de reacción para producir una suela de zapato donde las partículas (c'') expandidas unidas se unen mediante unión adhesiva utilizando adhesivos o unión adhesiva térmica. La presente invención se relaciona además con suelas de zapatos, obtenibles por tal proceso.

Los moldes de poliuretano elástico con superficie compacta y núcleo celular, conocidos como espumas de poliuretano integrales flexibles, han sido conocidos durante largo tiempo y se utilizan en varios sectores. Un uso típico es el uso de una suela de zapato, por ejemplo para zapatos de uso al aire libre, zapatos deportivos, sandalias, y botas. Más particularmente, las espumas de poliuretano integrales flexibles se pueden utilizar para producir suelas externas, suelas medias, suelas internas y suelas moldeadas.

Existen también espumas de poliuretano integrales flexibles conocidas que comprenden partículas de poliuretano termoplástico espumado. Se describen por vía de ejemplo en el documento WO 2008087078. El proceso de producción descrito en el documento WO 2008087078 permite la distribución homogénea de partículas de poliuretano espumado con el material de matriz. Las ventajas de dichos materiales híbridos son muy buena adhesión entre el material de matriz y las partículas de poliuretano espumado, dándole al material hibrido buenas propiedades mecánicas.

Con el fin de incrementar la comodidad, los elementos de amortiguación se introducen en las suelas de los zapatos, en particular en la región del talón. Estos pretenden reducir la carga sobre los músculos y las articulaciones, y también sobre el esqueleto, durante el impacto de la pisada. Los elementos de amortiguación típicos aquí son cojines de aire, conocidos como "bolsas de aire". La región de la base del dedo gordo y de los dedos del pie aquí no tiene acojinado mediante ninguna bolsa de aire. El material de suela relativamente duro en esa región minimiza la disipación de energía durante el despegue del pie proveniente del piso, y la suela le suministra al portador del zapato un buen agarre.

Una desventaja de las bolsas de aire conocidas es que ellas ponen rígida la suela del zapato, inhibiendo el movimiento de rodado natural del pie.

Es un objeto de la presente invención suministrar una suela de zapato que tenga excelentes propiedades de amortiguamiento pero que sea sin embargo altamente flexible y permita así el movimiento de rodado natural del pie.

Este objeto se logra por vía de una suela de zapato que comprenda un material híbrido hecho de una espuma de poliuretano como material de matriz y de partículas espumadas de poliuretano termoplástico, que es obtenible al preparar una incrustación de partículas (c'') expandidas unidas de poliuretano termoplástico y colocar las partículas expandidas unidas de poliuretano termoplástico en un molde e incrustar la incrustación con una mezcla de reacción obtenible al mezclar (a) poliisocianatos con (b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y si es apropiado, con (d) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con (e) catalizadores, y con (f) agentes de soplado y con (g) aditivos adicionales para hacer reaccionar la mezcla de reacción para darle a la suela del zapato en donde las partículas (c'') expandidas unidas se unen mediante unión adhesiva utilizando adhesivos o un adhesivo térmico.

Un proceso posible adicional para obtener dicha suela de zapato que comprende un material hibrido hecho de espuma de poliuretano como un material de matriz y partículas espumadas de poliuretano termoplástico, es al preparar una incrustación de partículas (c') unidas de poliuretano termoplástico que comprenden agentes de soplado, en donde las partículas (c') expandidas unidas se unen mediante unión adhesiva, y colocar las partículas expandidas unidas de poliuretano termoplástico en un molde e incrustar la incrustación con una mezcla de reacción obtenible al mezclar (a) poliisocianatos con (b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y con (d) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con (e) catalizadores y con (f) agentes de soplado, y con (g) aditivos adicionales y hacer reaccionar la mezcla de reacción para darle a la suela del zapato donde las partículas expandibles están sincrónicamente espumadas por vía del calor de reacción producido por la mezcla de reacción para formar partículas (c'') expandidas de poliuretano termoplástico.

Esta suela de zapato también puede tener otros constituyentes, por ejemplo una suela externa, por ejemplo hecha de caucho o de poliuretano. En una realización preferida, la suela de zapato está compuesta del material hibrido de la invención.

Para los propósito de la invención, la mezcla de componentes a) a d) y también, si es adecuado, e) a g) aquí se denomina mezcla de reacción conversiones de reacción menores al 90% con base en los grupos isocianato.

Los poliisocianatos orgánicos y/o modificados (a) utilizados para producir los materiales de poliuretano compuestos de la invención comprenden isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, y aromáticos di o polifuncionales conocidos de la técnica anterior (constituyente a-1), y también cualquier mezcla deseada de los mismos. Ejemplos son 4, 4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos con homólogos de difenilmetano-diisocianato que tienen un número relativamente grande de anillos (polímero-MDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI) diisocianato de isoforona (IPDI), 2, 4- o 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), y mezclas de los isocianatos mencionados.

Es preferible utilizar 4, 4'-MDI. El 4, 4'- MDI preferiblemente utilizado puede comprender desde 0 a 20% en peso de 2, 4' MDI y cantidades pequeñas, hasta de aproximadamente el 10% en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. También es posible utilizar cantidades pequeñas de poliisocianato de polifenileno polimetileno (polímero- MDI). La cantidad total de estos poliisocianatos de alta funcionalidad no deben exceder el 5% en peso del isocianato utilizado.

El componente de poliisocianato (a) se utiliza preferiblemente en la forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles al hacer reaccionar los poliisocianatos (a-1) descritos anteriormente con polioles (a-2) para dar el prepolímero, por ejemplo a temperaturas desde 30 a 100ºC, preferiblemente a aproximadamente 80ºC.

Los polioles (a-2) son conocidos por la persona experta en la técnica y se describen por vía de ejemplo en "Kunststoff handbuch [Plastics handbook], Volumen 7, Poliuretano [Poliuretanes]", Carl Hanser Vertag, tercera edición 1993, capítulo 3.1.

Los polioles (a-2) utilizados aquí comprenden preferiblemente los compuestos de alto peso molecular descritos bajo b) que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos.

Los extendedores de cadena convencionales o los agentes reticulantes son, si es adecuado, agregados a los polioles mencionados durante la producción de los prepolímeros de isocianato. Estas sustancias se describen bajo e) adelante.

Los extendedores de cadena convencionales o los agentes reticulantes son, si es adecuado, agregados a los polioles mencionados durante la producción de los prepolímeros de isocianato. Estas sustancias se describen bajo e) adelante. Los extendedores de cadena o los agentes reticulantes utilizados particularmente comprenden preferiblemente dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Por vía de ejemplo, los compuestos de relativamente alto peso molecular b) tienen al menos dos átomos de H reactivos hacia grupos isocianato pueden ser polieteroles o poliesteroles.

Los polieteroles se preparan mediante procesos conocidos, por ejemplo por vía de polimerización aniónica utilizando, como catalizadores, hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino, y con la adición de al menos una molécula de partida que comprende de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos, o por vía de polimerización catiónica utilizando ácidos Lewis, tal como pentacloruro de antimonio o fluoruro eterato de boro, de 1 o más óxidos de alquileno que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileno. Ejemplos de óxidos de alquileno adecuados son tetrahidrofurano 1, 3-óxido de propileno, 1, 2 óxido de butileno, 2, 3- óxido de butileno, y preferiblemente óxido de etileno y 1, 2- óxido de propileno. Otros catalizadores que se pueden utilizar son compuestos de cianuro multimetal, conocidos como catalizadores DMC. Los óxidos de alquileno se pueden utilizar individualmente, en su sesión alternante, o en la forma de una mezcla. Es preferible utilizar mezclas compuestas de 1, 2- óxido de propileno y óxido de etileno, donde las cantidades de óxido de etileno utilizadas como bloque de extremo de óxido de etileno (tapa EO) son de 10 a 50%, dándole a los polioles resultantes más del 70% de los grupos extremos OH primarios.

La molécula de partida utilizada puede comprender agua o alcoholes di y trihídricos, tales como etilenglicol, 1, 2- y 1, 3- propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1, 4- butanodiol, glicerol, o trimetilolpropano.

La funcionalidad de los polioles de polieter, preferiblemente polioles de polioxipropileno polioxietileno, es de 2 a 3 y sus masas molares son de 1000 a 8000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 6000 g/mol.

Por vía de ejemplo, los polioles de poliéster se pueden preparar de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y de alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos que se pueden utilizar son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos carboxílicos aquí se pueden utilizar individualmente o también en una mezcla el uno con el otro. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, también es posible utilizar los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, por ejemplo, ésteres dicarboxílicos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, o anhídrido dicarboxílicos. Es preferible utilizar mezclas de ácido dicarboxílico compuestos de ácido succínico, glutárico, y adípico en proporciones cuantitativas de, por ejemplo, de 20 a 35: de 35 a 50: de 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di y polihídricos, en particular dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1, 2- o 1, 3- propanodiol, dipropilenglicol, 1, 4- butanodiol, 1, 5- pentanodiol, 1, 6- hexanodiol, 1, 10- decanodiol, glicerol y trimetilol propano. Es preferible utilizar etanodiol, dietilenglicol, 1, 4- butanodiol, 1, 5- pentanodiol, y 1, 6- hexanodiol. También es posible utilizar polioles de poliéster derivados de lactonas, por ejemplo ε-caprolactona, o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω-hidroxicaproico.

Para la preparación de los polioles de poliéster, los ácidos orgánicos, por ejemplo, aromáticos, y preferiblemente ácidos alifáticos, policarboxílicos y/o sus derivados y alcoholes polihídricos se pueden policondensar sin un catalizador o preferiblemente en la presencia de catalizadores de esterificación, ventajosamente en una atmosfera compuesta de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, etc., En el fundido a temperaturas que van de 150 a 250ºC, preferiblemente de 180 a 220ºC, si es adecuado a presión reducida, hasta que se alcance el número ácido deseado, este preferiblemente menor de 10, particularmente de manera preferible menor de 2. De acuerdo con una realización preferida, la mezcla de esterificación es policondensada a las temperaturas anteriormente mencionadas hasta que el numero ácido es de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30, a presión atmosférica, y luego a una presión que es menor de 500 mbar, preferiblemente de 50 a 150 mbar. Ejemplos de catalizadores de esterificación que se pueden utilizar son catalizadores de hierro, catalizadores de cadmio, catalizadores de cobalto, catalizadores de plomo, catalizadores de zinc, catalizadores de antimonio, catalizadores de magnesio, catalizadores de titanio, y catalizadores de estaño, en la forma de metales, de óxidos de metal, o de sales metálicas. Sin embargo, el proceso de policondensaciòn también se puede llevar a cabo en una fase líquida en la presencia de diluyentes y/o medios de arrastre, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, o clorobenceno, para la remoción azeotrópica de agua de condensación por destilación. Los polioles de poliéster son producidos de manera ventajosa al policondensar los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o los derivados de ácido policarboxílico y los alcoholes polihídricos en una proporción molar de 1:1 a 1. 8, preferiblemente 1:1. 05 a 1.2.

La funcionalidad de polioles de poliéster resultante es preferiblemente de 2 a 4, en particular de 2 a 3, su masa molar es de 480 a 3000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 3000 g/mol.

Otros polioles adecuados son polioles modificados con polímero, preferiblemente poliesteroles o polieteroles modificados con polímero, particularmente de manera preferible polieteroles injertados o poliesteroles injertados, en particular polieteroles injertados. Estos son conocidos como poliol de polímero, que tienen usualmente de 5 a 60%, preferiblemente de 10 a 55% en peso, particularmente de manera preferible de 30 a 55% en peso, y en particular de 40 a 50% en peso, de contenido de preferiblemente polímeros termoplásticos. Estos poliesteroles de polímero se describen por vía de ejemplo en la WO 05/098763 y EP-A 250 351, y son usualmente preparados por vía de polimerización de radical libre de monómeros olefínicos adecuados, tal como estireno, acrilonitrilo, (met) acrilatos, ácido (met) acrílico, y/o acrilamida, en un poliesterol que sirve como base de injerto. Las cadenas laterales son generalmente producidas por vía de transferencia de los radicales libres provenientes de cadena de polímero crecientes a poliesteroles o polieteroles. El poliol de polímero comprende, a lo largo del copolímero injertado, principalmente los homopolímeros de olefinas, dispersadas en poliesterol o polieterol no alterado.

En una realización preferida, los monómeros utilizados comprenden acrilonitrilo, estireno, o acrilonitrilo y estireno particularmente de manera preferible exclusivamente estireno. Los monómeros son, si es adecuado, polimerizados en la presencia de monómeros adicionales, de un macrómero, y de un moderador, y con el uso de un iniciador de radical libre, principalmente compuestos azo o compuestos peróxido, en un poliesterol o polieterol como fase continua. Este proceso se describe por vía de ejemplo en los documentos DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536, y DE 1 152 537.

Durante el proceso de polimerización con radical libre, los macrómeros son concomitantemente incorporados en la cadena de copolímero. Esto produce copolímeros de bloque que tienen un poliéster o, respectivamente, un bloque de polieter y un bloque de poliacrilonitrilo – estireno, donde estos actúan como compatibilizadores en la interface de la fase continua y la fase dispersa y suprimen la aglomeración de las partículas de poliesterol de polímero. La proporción de los macrómeros es usualmente de 1 a 20% en peso, con base en el peso total de los monómeros utilizados para producir el poliol de polímero.

Si el compuesto de peso molecular relativamente alto b) comprende poliol de polímero, este preferiblemente comprende junto con polioles adicionales, por ejemplo, polieteroles, poliesteroles, o una mezcla de polieteroles y poliesteroles. La proporción del poliol de polímero es de manera particular preferiblemente mayor del 5% en peso, con base en el peso total del componente (b). La cantidad presente de los polioles de polímero pueden por vía de ejemplo ser de 7 a 90% en peso, o de 11 a 80% en peso, con base en el peso total del componente (b). Es particularmente preferible que el poliol de polímero sea poliesterol de polímero o polieterol de polímero.

Ejemplos de partículas (c') de poliuretano termoplásticas expandible que se pueden utilizar, comprenden agentes de soplado en forma dispersada o disuelta, son partículas impregnadas con agente de soplado de poliuretano termoplástico. Las partículas de este tipo y su producción se describen por vía de ejemplo en los documentos WO 94/20568, WO 2007/082838, y WO 2008/087078.

Para la producción de las partículas (c') expandibles, es particularmente preferible utilizar poliuretanos termoplásticos para los cuales el rango de fusión comienza por debajo de 130ºC, particularmente de manera preferiblemente por debajo de 120ºC, sobre una medición DSC que utiliza un índice de calentamiento de 20 K/min, y donde el índice de flujo de fusión (MFR) del poliuretano termoplástico (también denominado TPU) a 190ºC y un peso aplicado de 21, 6 kg con DIN EN ISO 1133 es a lo sumo 250 g/10 min, particularmente de manera preferible es más pequeño de 200 g/10 min. El diámetro promedio del poliuretano termoplástico que comprende agente de soplado es preferiblemente de 0.1 a 10 mm.

Este tipo de poliuretano termoplástico se basa preferiblemente en un polialcohol, particularmente de manera preferible en polieterdiol. El politetrahidrofurano se puede utilizar con preferencia particular aquí. Es particularmente preferible que el TPU se base en politetrahidrofurano con una masa molar de 600 g/mol a 2500 g/mol. Los polialcoholes se pueden utilizar individualmente o también en una mezcla el uno con el otro.

Como una alternativa, se pueden lograr buenos resultados con TPU basado en alcohol de poliéster, preferiblemente poliesterdiol, preferiblemente con base en ácido adípico y 1, 4-butanodiol, con una masa molar de 500 a 2500 g/mol, particularmente de manera preferible de 600 g/mol a 900 g/mol.

El poliuretano termoplástico de la invención se produce a manera de ejemplo por vía de la reacción de isocianatos (c1) con compuestos que reaccionan con isocianatos con un peso molecular de 500 a 10000 (c2) y, si es adecuado, con extendedores de cadena con un peso molecular de 50 a 499 (c3), si es adecuado en la presencia de catalizadores (c4) y/o de auxiliares convencionales y/o aditivos (c5).

Los materiales (c1) a (c5) de partida y el proceso de producción de las partículas (c') expandibles se conoce y se describe a manera de ejemplo en los documentos WO 94/20568, WO 2007/082838, y WO 2008/087078. Es preferible que las partículas espumadas se basen en poliuretano termoplástico producido al utilizar politetrahidrofurano como componente (c2). La masa molar del politetrahidrofurano utilizada es preferiblemente de 600 a 2500 g/mol. En otra realización preferida, un polialcohol de poliéster con una masa molar de 500 a 2500 g/mol, preferiblemente de 600 a 900 g/mol, se utilizó como el componente (c2).

Si el proceso de la invención para producir el material hibrido de la invención utiliza previamente partículas (c'') expandidas de poliuretano termoplástico en lugar de partículas (c') expandibles de poliuretano termoplástico, estas se obtienen preferiblemente por vía de la expansión de las partículas (c') expandibles, por ejemplo cuando los glóbulos impregnados se despresurizan a temperaturas por encima del punto de suavizamiento del poliuretano termoplástico durante el proceso de suspensión, o cuando la descarga del extrusor tiene lugar a presión atmosférica durante el proceso de extrusión.

Las partículas (c'') espumadas comprenden preferiblemente un diámetro de 0.1 mm a 10 cm, preferiblemente de 0.5 mm a 5 cm, y con particular preferencia de 1 mm a 2 cm, y ellas son preferiblemente esféricas o elipsoides. En el caso de partículas no esféricas, por ejemplo partículas elípticas, el diámetro significa el eje más largo. La densidad de las partículas espumadas de poliuretano termoplástico aquí es preferiblemente de 10 a 300 g/L, particularmente de manera preferible de 20 a 200 g/L, y más particularmente de 40 a 150 g/L.

Es preferible que las partículas espumadas tengan una piel exterior compacta. Una piel compacta significa aquí que las células espumadas sean más pequeñas en la región exterior de las partículas espumadas que en su interior. Es particularmente preferible que la región exterior de las partículas espumadas no comprenda poros.

De acuerdo con la presente invención las partículas (c') expandibles o las partículas (c'') expandidas se unan para formar una incrustación. Las partículas (c') expandibles y, respectivamente, las partículas (c'') expandidas se fijan la una a la otra por vía de unión adhesiva. Para la unión adhesiva se pueden utilizar toda clase de adhesivos. Se utilizan preferiblemente adhesivos basados en poliuretano tales como los ligadores de poliuretano monocomponentes o bicomponentes conocidos. Los ligadores adecuados y un método de unión de partículas se describen por ejemplo en el documento DE 102008054962. En el proceso de unión adhesivo térmico o el proceso de

unión por fusión aquí, la región exterior de las partículas espumadas del poliuretano termoplástico se calientan en una proporción tal que las partículas espumadas se adhieren la una a la otra después de que se han puesto en contacto y luego reenfriado. Este proceso puede tener lugar, por vía de ejemplo, en un molde, si es adecuado durante el espumado de las partículas (c') expandibles para dar las partículas (c'') expandidas. T

En el caso de las partículas grandes aquí, por ejemplo aquellas que tienen un diámetro mayor de 3 cm, por ejemplo de 4 a 6 cm, también es posible utilizar solamente una partícula como incrustación. La forma de esta partícula puede, a manera de ejemplo, corresponder a aquella de una "bolsa de aire" convencional. Bajo estas circunstancias una incrustación de las partículas (c'') expandidas unidas incluye también una incrustación de una partícula (c'') expandida.

Las incrustaciones se producen al unir las partículas (c') expandibles con las partículas (c'') expandidas en una cantidad de tamaño de la incrustación deseada, por ejemplo al colocarlas en un molde de un tamaño deseado y unirlas dentro del molde o al unirlas en grandes cantidades para formar grandes agregados por ejemplo en forma de láminas. Estos grandes agregados se pueden cortar en incrustaciones del tamaño deseado.

Los agentes (d) de soplado también están presentes como material de matriz durante la producción de espumas de poliuretano. Estos agentes de soplado comprenden agua cuando sea adecuado. Los agentes (d) de soplado que se pueden utilizar no son solamente agua sino también compuestos bien conocidos que tienen acción química y/o física. Los agentes de soplado químico son compuestos que forman productos gaseosos por vía de reacción con isocianato, un ejemplo es el ácido fórmico. Los agentes de soplado físico son compuestos que se han disuelto o emulsificado dentro de los materiales de partida para la producción de poliuretano y que se vaporizan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Por vía de ejemplo, estos son hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos, por ejemplo, alcanos perfluorinados, tal como perfluorohexano, fluoroclorocarburos, y éteres, esteres, cetonas, y/o acetales, siendo ejemplos hidrocarburos (ciclo) alifáticos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, o fluorocarburos, tales como Solkane® 365 mfc. En una realización preferida, el agente de soplado utilizado comprende una mezcla de dichos agentes de soplado, que comprende agua, y en particular es agua como el único agente de soplado. Si no se utiliza agua como agente de soplado, es preferible utilizar exclusivamente agentes de soplado físicos.

El contenido del agua en una realización preferida es de 0.1 a 2% en peso, preferiblemente de 0.2 a 1.5% en peso, particularmente de manera preferible de 0.3 a 1.2% en peso, más particularmente de 0.4 a 1% en peso, con base en el peso total de los componentes (a) a (g)

En otra realización preferida, los microglóbulos huecos que comprenden agente de soplado físico se agregan como agente de soplado adicional a la reacción de los componentes (a), (b) y, si es adecuado (d). Los microglóbulos huecos también se pueden utilizar en una mezcla con los agentes de soplado anteriormente mencionados.

Los materiales híbridos de la invención se pueden producir con o sin uso concomitante de (e) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes. Sin embargo, la adición de extendedores de cadena, agentes reticulantes o, si es adecuado, otra mezcla de los mismos puede probarse ventajosa para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo, de dureza. Estos extendedores de cadena y/o agentes reticulantes o sustancias con una masa molar que es preferiblemente más pequeña de 400 g/mol, particularmente de manera preferible de 60 a 400 g/mol, y los extendedores de cadena aquí tienen 2 átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos mientras que los agentes reticulantes tienen 3 átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianato. Estos se pueden utilizar individualmente o en la forma de una mezcla. Es preferible utilizar dioles y/o trioles con pesos moleculares menores de 400, particularmente de manera preferible de 60 a 300, y más particularmente de 60 a 150. Ejemplos de aquellos que se pueden utilizar son dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 10, átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, 1, 2-propanodiol, 1, 3- propanodiol, 1, 3-butanodiol, 1, 10-decanodiol, o-, m-, o p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, y preferiblemente 1, 4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y bis(2- hidroxietil) hidroquinona, trioles, tales como 1, 2, 4- o 1, 3, 5- trihidroxiciclohexano, glicerol, y trimetilpropano, y óxido de polialqueno de bajo peso molecular que comprende grupos hidroxi y están basados en óxido de etileno y/o en 1, 2-óxido de propileno y los dioles anteriormente mencionados y/o los dioles como moléculas de partida.

En la medida en que se utilizan los extendedores de cadena, los agentes reticulantes, o una mezcla de estos, sus cantidades ventajosamente utilizadas van de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 1.5 a 50% en peso y en particular de 2 a 40% en peso, con base en el peso de los componentes (b) y (e).

Si los catalizadores (f) se utilizan para producir los materiales híbridos de la invención, es preferible utilizar compuestos que aceleren marcadamente la reacción de los compuestos del componente (b) y, si es adecuado, (d) que comprenden grupos hidroxi con los poliisocianatos (a) orgánicos, si son apropiadamente modificados. Ejemplos que se pueden mencionar son amidinas, tales como 2, 3- dimetil -3, 4, 5, 6- tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, o N-ciclohexilmorfolino, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, N, N, N', N'- tetrametilbutanodiamina, N, N, N', N'- tetrametilhexanodiamina,

pentametildietilenotriamina, tetrametildiaminoetileter, bis (dimetilaminopropil) urea, dimetilpiperazina, 1, 2-dimetilimidazol, 1-azabiciclo (3.3.0) octano, y preferiblemente 1, 4-diazabiciclo [2.2.2] octano, y compuestos alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y dimetiletanolamina. También se pueden utilizar compuestos organometálicos, preferiblemente compuestos de organoestaño, tales como sales estañosas de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato estannoso, u octoato estannoso, etilhexoato estannoso, y laurato estannoso, y sales de dialquil estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, maleato de dibutil estaño, y diacetato de dioctil estaño, y también carboxilatos de bismuto, tales como neodecanoato de bismuto (III), 2- etilhexanoato de bismuto, y octanoato de bismuto, o una mezcla de los mismos. Los compuestos organometálicos se pueden utilizar solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) involucra un éster, es preferible utilizar exclusivamente catalizadores de amina.

Es preferible utilizar de 0.001 a 5% en peso, en particular de 0.05 a 2% en peso, de catalizador o combinación de catalizador, con base en el peso del componente (b).

Los auxiliares y/o aditivos (g) pueden, si es adecuado, también ser agregados a la mezcla de reacción para la producción de los materiales híbridos de la invención. Ejemplos que se pueden mencionar son tensoactivos, estabilizadores de espuma, reguladores de célula, agentes de liberación, rellenos, tintes, pigmentos, estabilizadores de hidrólisis, sustancias absorbentes de olor, y sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

Ejemplos de tensoactivos que se pueden utilizar son compuestos que sirven para promover la homogenización de los materiales de partida y, si es adecuado, también son capaces de regular la estructura de célula. Ejemplos que se pueden mencionar son emulsificadores, tales como sales de sodio de sulfatos de aceite de castor o de ácidos grasos, y también sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, metal alcalino o sales de amonio de ácido de dodecilbenzeno –o dinaftilmetanotisulfonico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, por ejemplo, copolímero de siloxano- oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de castor o ésteres ricinoleicos, aceite de rojo turquesa y aceite de maní, y reguladores de célula, tales como parafinas, alcoholes grasos, y dimetilpolisiloxanos. Los acrilatos oligoméricos que tienen, como grupos pendientes, radicales polioxialquilenos y radicales fluoroalcano son más adecuados para mejorar la acción emulsificante de la estructura de célula, y/o para estabilizar la espuma. Las cantidades usuales utilizadas de los tensoactivos van de 0.01 a 5 partes en peso, con base en 100 partes en peso del componente (b).

Ejemplos que se pueden mencionar de agentes de liberación adecuados son: productos de reacción de ésteres grasos con poliisocianatos, sales derivadas de polisiloxanos que comprenden grupos amino y ácidos grasos, sales derivadas de ácidos carboxílicos saturados o insaturados (ciclo) alifáticos que tienen al menos 8 átomos de carbono y aminas terciarias, y también en particular lubricantes internos, por ejemplo, ésteres carboxílicos y/o carboxamidas, producidas por vía de esterificación o amidación de una mezcla compuesta de ácido montánico y de al menos un ácido carboxílico alifático que tiene al menos 10 átomos de carbono con al menos alcanolaminas dibásicas, polioles, y/o poliaminas cuyas masas molares van de 60 a 400 g/mol, como se describió a manera de ejemplo en el documento EP-A 153 639, o con una mezcla compuesta de aminas orgánicas, estearatos de metal, y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tal como se describió a manera de ejemplo en el documento DE-A 36 07 447, o una mezcla compuesta de un compuesto imino, de un carboxilato de metal y, si es adecuado, de un ácido carboxílico, como se describió a manera de ejemplo en el documento US 4 764 537.

Los rellenos, en particular los rellenos de refuerzo, son los rellenos orgánicos e inorgánicos usuales, los agentes de refuerzo, los agentes de pesado, agentes para mejorar el comportamiento de la abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc., que son conocidos per se. Los rellenos individuales que se pueden mencionar a manera de ejemplo son: rellenos inorgánicos, tales como minerales silicáticos, tales como filosilicatos, por ejemplo antigorita, bentonita, serpentina, hornblendas, anfiboles, crisotilo, y talco, óxidos de metal, por ejemplo caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de zinc, óxidos de hierro, sales de metal, por ejemplo, yeso y barita, y pigmentos inorgánicos, por ejemplo, sulfuro de cadmio, y sulfuro de zinc, y también vidrio, etc. Es preferible utilizar caolín (arcilla China) silicato de aluminio y coprecipitados hechos de sulfato de bario y silicato de aluminio, u otros materiales similares fibrosos naturales o sintéticos, por ejemplo, wollastonita, fibras de metal, y en particular fibras de vidrio, de longitud variable, los cuales pueden, si es adecuado, haber sido tratadas con un tamaño. Ejemplos de rellenos orgánicos que se pueden utilizar son negro de humo, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo, y polímeros injertados, y también fibras de celulosa, fibras de poliamida, fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliuretano, y fibras de poliéster, donde estas están basadas en ésteres dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y en particular fibras de carbono.

Los rellenos inorgánicos y orgánicos se pueden utilizar individualmente en la forma de una mezcla, y las cantidades de estos agregados ventajosamente a la mezcla de reacción van de 0.5 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 40%

en peso, con base en el peso de los componentes (a) a (c), donde los contenidos de esterillas, no tejidos, y textiles hechos de fibras naturales y sintéticas pueden, sin embargo, alcanzar valores hasta de 80% en peso.

Los materiales híbridos de la invención se producen mediante un proceso conocido. Para esto, los poliisocianatos (a) reaccionan con los compuestos (b) que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y con agentes de soplado (d), y con partículas expandibles de poliuretano termoplástico (c') que comprende agentes de soplado en forma dispersada o disuelta, o con las partículas expandidas de poliuretano (c'') termoplástico, agente de soplado (d), y también, si es adecuado, con extendedores de cadena y/o agentes (g) reticulantes, y con catalizadores (f), y con aditivos (g) adicionales, en cantidades tales que el índice equivalente de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la totalidad de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b) y, si están presente, (d) y (f) es de 1: 0.8 a 1: 1. 25, preferiblemente de 1: 0.9 a 1: 1.15. También es posible aquí utilizar componentes (c') o, respectivamente (c'') como carga inicial en un molde y agregar la mezcla de reacción que comprende los componentes a), b), d), y si es adecuado, (e) a (g) al molde.

Las partículas de poliuretano (c'') termoplástico expandido unidas con adhesivo una a la otra para formar una incrustación, se pueden entonces insertar por ejemplo en la región del talón o en la región de los dedos del pie, preferiblemente en la región del talón de un molde para producir suelas de zapato. El procedimiento para esto es análogo al proceso convencional que utiliza la conocida “bolsa de aire”.

Los materiales híbridos de la invención se producen preferiblemente mediante el proceso de un disparo con la ayuda de tecnología de baja o alta presión, en moldes controlados ventajosamente por temperatura, cerrados. Los moldes están usualmente compuestos de metal, por ejemplo, aluminio o acero. Estos procedimientos se describen por vía de ejemplo por Piechota y Röhr en “Integralschaumstoff” [Integral foam], Carl-Hanser-Verlag, Munich Vienna, 1975, o en “Kunststoffhandbuch”, Band 7, poliuretano [Plastics Handbook, Volumen 7, Poliuretanos], tercera edición, 1993, capítulo 7.

Para esto, los componentes de partida se mezclan a una temperatura de desde 15 a 90ºC, preferiblemente de 20 a 35ºC, y si es adecuado se introducen a una presión elevada en un molde cerrado. La mezcla se puede llevar a cabo mecánicamente por medio de un agitador o un tornillo agitador, o a alta presión en lo que se conoce como proceso de inyección de contracorriente. La temperatura del molde es ventajosamente de 20 a 90ºC, preferiblemente de 30 a 60ºC.

La cantidad de mezcla de reacción introducida en el molde es juzgada de tal manera que la densidad de los moldes de espuma integrales resultantes va de 0.08 a 0.70 g/cm^3, en particular de 0.12 a 0.60 g/cm^3. Los grados de compactación para producir los moldes con la zona de borde compactada y el núcleo celular están en el rango de 1.1 a 8.5, preferiblemente de 2.1 a 7.0

El material de matriz utilizado aquí preferiblemente comprende un material de poliuretano que es convencionalmente utilizado en suelas de zapatos. Más particularmente, es una espuma de poliuretano integral flexible. Las espumas de poliuretano integral flexible son espumas de poliuretano para la DIN 7726 con un núcleo celular y una superficie compacta, donde el proceso de conformación le da a la zona del borde una mayor densidad que la zona del núcleo. Las partículas espumadas de poliuretano termoplástico aquí pueden, más particularmente del lado superior e inferior de la suela de zapato, extenderse tanto como a la superficie de la espuma de poliuretano integral flexible. Las resistencias a la tensión de la suela de zapato de poliuretano de la invención son preferiblemente de 0.5 a 10 N/mm^2, y con particular preferencia de 1 a 5 N/mm^2, medidos con la DIN 53504. La elongación de la suela de zapato de la invención es más aún de 100 a 800%, preferiblemente de 180 a 500%, medida con la DIN 53504. La elasticidad de resalto de la suela de zapato de la invención con la DIN 53512 es más aun preferiblemente de 10 a 60%. Finalmente, la resistencia a la propagación de rasgado de la suela de zapato de la invención es preferiblemente de 0.5 a 10 N/mm, y preferiblemente de 1.0 a 4 N/mm medida con ASTM D3574. En la región de las partículas espumadas de poliuretano (c'') termoplástico, la elasticidad de la suela de zapato de la invención es mayor, y el valor de resalto es mejor, que en el resto de la suela.

La densidad del material de matriz es preferiblemente de 100 a 800 g/L, particularmente de manera preferible de 150 a 600 g/L, y más particularmente de 200 a 500 g/L, donde la densidad de las partículas espumadas de material termoplástico es preferiblemente más pequeña que la densidad del material de matriz.

Preferiblemente la región base de los dedos y los dedos del pie de la suela de zapato de la invención está en esencia libre de partículas espumadas de poliuretano termoplástico o porciones de partículas espumadas de poliuretano termoplástico. La suela de zapato aquí se divide en dos mitades de igual longitud a lo largo de una línea entre el extremo trasero (talón) y el extremo frontal (dedos del pie) de la suela. Para los propósitos de la invención, todo lo que esté dentro de la porción trasera de la suela se denomina región de talón, y todo lo que se encuentre dentro de la porción frontal de la suela se denomina la región de la base de los dedos y de los dedos del pie. La región del talón preferiblemente significa el tercio trasero de la suela y, la región de la base de los dedos y de los dedos del pie preferiblemente significan tercio frontal de la suela, en cada caso con base en la longitud de la suela.

Adicionalmente, de manera preferible el borde exterior de la región del talón está también en esencia libre de partículas espumadas de poliuretano termoplástico o porciones de partículas espumadas de poliuretano termoplástico en una región de al menos 0.2 cm, preferiblemente desde al menos 0.3 a máximo 5.0 cm, particularmente de manera preferible de al menos 0.5 a máximo 3.0 cm, con base en cada caso en la distancia desde el borde exterior de la suela. “Borde exterior de la suela” aquí no significa el lado superior o inferior de la suela.

“En esencia libre” significa que la cantidad de partículas espumadas del poliuretano termoplástico comprendidas en dicha región de la suela es menor de 5% en peso, preferiblemente menor de 2% en peso, particularmente preferiblemente menor de 1% en peso, y más particularmente menor de 0.5% en peso.

La altura de esa región de la suela en la cual se encuentran las partículas espumadas de poliuretano termoplástico depende de la altura de la suela en dicha región. Es preferible que el material de matriz rodee completamente las partículas espumadas de TPU, pero esto se puede extender hasta la superficie.

Las partículas espumadas aquí están compuestas de material de poliuretano termoplástico espumado. El diámetro de dichas partículas espumadas preferiblemente es de 0.1 mm a 10 cm, preferiblemente de 0.5 mm a 5 cm, y con particular preferencia de 1 mm a 2 cm, y ellas son preferiblemente esféricas o elipsoides. En el caso de las partículas no esféricas, por ejemplo partículas elípticas, el diámetro significa el eje más largo. La densidad de las partículas espumadas de poliuretano termoplástico aquí es preferiblemente de 10 a 300 g/L, particularmente de manera preferible de 20 a 200 g/L y más particularmente de 40 a 150 g/L. En el caso de partículas grandes aquí, por ejemplo aquellas que tienen un diámetro mayor de 3 cm, por ejemplo, de 4 a 6 cm, también es posible utilizar solo una partícula. La forma de esta puede a manera de ejemplo corresponder a aquella de una “bolsa de aire” convencional.

Es preferible que las partículas espumadas tengan una piel exterior compacta. Una piel compacta significa aquí que las células de espuma sean más pequeñas en la región exterior de las partículas espumadas que en su interior. Es particularmente preferible que la región exterior de las partículas espumadas no comprenda poros.

Es preferible que las partículas espumadas estén basadas en un poliuretano termoplástico producido al utilizar politetrahidrofurano. La masa molar del politetrahidrofurano utilizado es preferiblemente de 600 a 2500 g/mol. En otra realización preferida, el polialcohol de poliéster con masa molar de 500 a 2500 g/mol, preferiblemente de 600 a 900 g/mol, se utiliza para producir las partículas espumadas.

Un material hibrido comprende una matriz de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico comprendidas en este, y la producción del mismo se describe por vía de ejemplo en la WO 2008087078. Este material puede a manera de ejemplo ser obtenido al mezclar (a) poliisocianatos con (b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y con (c’) partículas expandibles de poliuretano termoplástico las cuales comprenden agentes de soplado en forma dispersa o disuelta, y con (d) agentes de soplado, y también, si es adecuado, con (e) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con (f) catalizadores, y con (g) aditivos adicionales, para dar una mezcla de reacción, y reaccionar para dar el material híbrido, donde la reacción tiene lugar bajo condiciones que conducen a la expansión de las partículas (c’) expandibles.

En una realización preferida de la invención, el material híbrido de la invención se produce al mezclar (a) poliisocianatos con (b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y con (c’) partículas expandibles de poliuretano termoplástico que comprenden agentes de soplado en forma dispersa o disuelta, y con (d) agentes de soplado, y también, si es adecuado con (e) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, (f) catalizadores y (g) aditivos adicionales, para dar una mezcla de reacción, y reaccionar para dar el material híbrido, donde la reacción tiene lugar bajo condiciones que conducen a la expansión de las partículas (c’) expandibles.

En una realización preferida de la invención, el material híbrido de la invención se produce al mezclar (a) poliisocianatos con (b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos y con (c’’) partículas expandidas de poliuretano termoplástico, y con (d) agentes de soplado, y también si es adecuado, con (e) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con (f) catalizadores, y con (g) aditivos adicionales, para dar una mezcla de reacción, y reaccionar para dar el material hibrido.

Los materiales híbridos de la invención se caracterizan por muy buena adhesión del material de matriz a las partículas expandidas de poliuretano termoplástico. Un material híbrido de la invención no se rasga en la interface del material de matriz con las partículas expandidas de poliuretano termoplástico.

Las suelas de zapato de la invención inhiben más aún las propiedades mejoradas en comparación con las suelas de zapato que comprenden las bolsas de aire convencionales en lugar de las partículas espumadas de poliuretano termoplástico. Por vía de ejemplo, para un volumen idéntico de la bolsa de aire y las partículas espumadas de poliuretano termoplástico, las propiedades desde amortiguación son comparables mediante la adhesión del inserto

al material de matriz se ha mejorado marcadamente en el caso de las partículas espumadas. La fuerza de doblamiento con ISO 178 es también marcadamente más pequeña para una suela de zapato de la invención que para un modelo convencional con bolsa de aire, y es ventajoso para el movimiento de rodado natural del pie.

La resistencia de punción de las partículas espumadas representa otra ventaja sustancial en comparación con la bolsa de aire convencional hecha de hojuelas TPU soldadas. Si un objeto cortante, tal como una púa o uña, penetra en la bolsa de aire del zapato convencional con una bolsa de aire soldada, la bolsa de aire convencional pierde su gas de llenado y se vuelve inútil, en razón a que las propiedades de amortiguación logradas por vía de compresión del gas incluido se pierden. Una suela de zapato de la invención con partículas espumadas de poliuretano termoplástico tienen espuma de célula cerrada microcelular en lugar de una bolsa de aire convencional, y la espuma no pierde su amortiguación y las propiedades que llevan la carga aún después de daño o punción.

Otra ventaja es que no se requieren cambios sustanciales en el proceso de producción cuando se hace una comparación con un proceso para producir suelas de zapato con “bolsa de aire” convencional.

La invención se ilustra por medio de los ejemplos de adelante:

Producción de partículas expandibles:

Partiendo de un mol de poliol de poliéster con una masa molar con numero promedio de 800 g/mol con base en ácido adípico y, 1, 4- butanodiol, gránulos de un poliuretano termoplástico (TPU A) con peso de partícula promedio aproximado de 30 mg se produjeron por vía de reacción con 0,44 mol de 1,4- butanodiol y 1,44 mol de 4,4’- MDI. Partiendo de una mol de politetrahidrofurano con una masa molar con numero promedio de 1333 g/mol, los gránulos de poliuretano termoplástico (TPU B) con peso de partícula promedio similar a aproximadamente 30 mg se produjeron análogamente por vía de reacción con 0.97 mol de 1,4- butanodiol y 1.97 mol de 4,4’ –MDI.

Lo siguiente se mezcló respectivamente de manera sucesiva, con agitación, en un autoclave: 100 partes en peso del poliuretano A termoplástico (TPU A) y B (TPU B) con respectivamente 250 partes de agua 6.7 partes de sulfato tricálcico, y también 20 partes de n-butano, y calentadas a la temperatura establecida en la Tabla 1. Los contenidos del recipiente de presión fueron entonces descargados por vía de una válvula basal y despresurizados, donde la presión dentro del tanque se mantuvo constante por vía de la introducción adicional bajo presión de nitrógeno o, respectivamente, el agente de soplado utilizado. Las partículas de espuma estuvieron libres de los residuos adherentes de auxiliares por vía de lavado con ácido nítrico y agua, y fueron secadas con aire a 50ºC.

La Tabla 1 da las condiciones de impregnación y las densidades de masa resultantes de las partículas expandidas.

Tabla 1

TPU	n-butano [pts.por.peso]	Temperatura[ºC]	Densidad de masa[g/L]
TPU A	20	112	300
TPU A	20	114	170
TPU B	20	119	240
TPU B	20	120	190
TPU B	20	122	140
TPU B	20	125	120

La producción de un material hibrido en la forma de una espuma integral (ejemplo 1)

Las partículas espumadas producidas de poliuretano termoplástico con una densidad de masa de 120 g/L fueron unidas adhesivamente al utilizar un ligador de poliuretano bicomponente para dar un inserto que mide 8 cm x 5 cm x 1 cm con una densidad de 175 g/L. Para esto, las partículas espumadas producidas fueron colocadas en un molde y unidas con adhesivo con 15 partes en peso de un sistema de poliuretano de 2 componentes como ligador. Las partículas unidas con adhesivo fueron colocadas en la región del talón de un molde de aluminio controlado con temperatura a 50ºC, para producir suelas de zapatos de longitud de 29 cm. 80 g de mezcla de reacción de la Tabla 2

fueron entonces cargadas al molde. Esta formulación de matriz es una muestra de poliuretano convencional para producir espumas integrales de densidad promedio. El molde se sella y el molde se desmoldea después de 5 minutos. En el ejemplo comparativo, el procedimiento fue análogo, pero la bolsa de aire comercialmente disponible hecha de una hojuela de TPU gruesa producida por Nike que mide 8 cm x 5 cm x 1 cm se insertó en el molde en lugar del inserto hecho de partículas espumadas unidas con adhesivo.

La Tabla 2 compara la constitución de las espumas y sus propiedades mecánicas:

Tabla 2: Constitución y propiedades mecánicas de las espumas (1) y de las espumas de baja densidad convencionales (1).

	Ejemplo 1	Comp. 1
Poliol 1	75.65	75.65
Poliol 2	10.0	10.0
Extendedor de cadena	10.5	10.5
Agua	0.85	0.85
Cat de amina	1.0	1.0
Regulador de célula	2.0	2.0
ExTPU	Si	No
B: iso comp.		
Iso 1	119.7	119.7
Índice	96	96
Propiedades Mecánicas		
Densidad de matriz [g/L]	360	360
Dureza [Inquisidor C]	59-61	59-61
Rasgado de división [N/mm]	3.2	3.2
Elasticidad de resalto (sin/con inserto) [%]	28/59	28/40
Fuerza de doblamiento (parte del talón, inserto + suela de zapato) [N]	94.45	142.55

Los componentes de isocianato utilizados comprendieron polímeros de isocianato basados en MDI y mezclas de polieteroles y mezclas de polieterol con contenido de NCO de 19.0% (iso 1).

El poliol 1 es un poliéster basado en ácido adípico, monoetilenglicol y dietilenglicol con un numero OH de 56 mg KOH/g. El poliol 2 es un polimerpoliesterol con un contenido sólido 30% en peso. El extendedor de cadena está compuesto de una mezcla de 1,4- butanodiol y etilenglicol. El catalizador de amina utilizado comprendió una mezcla de aminas terciarias en glicoles. El regulador de célula es un polímero de silicona tensoactivo vendido bajo la marca comercial Elastopan® CS7359/100.

La resistencia a la propagación de rasgado (rasgado de división) se determinó con el ASTM D3574F.

La elasticidad de resalto se determinó con la DIN 53512.

Como se puede ver en los ejemplos el uso de un inserto de TPU comparado con una bolsa de aire tradicional dio como resultado una fuerza de doblamiento disminuida de una mayor elasticidad de resalto.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una suela de zapatos que comprende un material hibrido hecho de espuma de poliuretano como material de matriz y de partículas espumadas de poliuretano termoplástico al preparar una incrustación de partículas (c'') expandidas unidas de poliuretano termoplástico y colocar las partículas expandidas unidas de poliuretano termoplástico en un molde e incrustar la incrustación con una mezcla de reacción obtenible al mezclar.

a) poliisocianatos con

b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y si es apropiado, con

d) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con

e) catalizadores, y con

f) agentes de soplado, y con

g) aditivos adicionales

y que hacen reaccionar la mezcla de reacción para dar la suela de zapato,

en donde las partículas (c'') expandidas unidas se unen mediante unión con adhesivo utilizando adhesivos o unión con adhesivo térmico.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas (c'') expandidas se han unido mediante unión con adhesivo, unión mediante fusión al utilizar una bolsa.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la suela de zapato es una espuma de poliuretano integral.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las partículas espumadas de poliuretano termoplástico tienen una piel de superficie compacta.

5. El proceso de acuerdo con a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la densidad de las partículas espumadas de poliuretano termoplástico es de 10 a 300 g/L.

6. Un proceso para producir una suela de zapato que comprende un material hibrido hecho de una espuma de poliuretano como material de matriz y de partículas espumadas de poliuretano termoplástico al preparar una incrustación de partículas (c') unidas de poliuretano termoplástico que comprende agente de soplado y que coloca las partículas expandidas unidas de poliuretano termoplástico en un molde al incrustar la incrustación con una mezcla de reacción obtenible al mezclar

a) poliisocianatos con

b) compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos hacia isocianatos, y con

c) partículas expandidas (c'') de poliuretano termoplástico, y también, si es adecuado, con

d) extendedores de cadena y/o agentes reticulantes, y con

e) catalizadores, y con

f) agentes de soplado, y con

g) aditivos adicionales

y hacen reaccionar la mezcla de reacción para dar la suela de zapato donde las partículas expandibles son espumadas sincrónicamente para completar por vía del calor de reacción producido por la mezcla de reacción, en donde las partículas (c') expandidas unidas se unen mediante unión con adhesivo.

7. Suela de zapato obtenible de acuerdo con un proceso tal como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. La suela de zapato tal como se reivindicó en la reivindicación 7, en donde la densidad del material de matriz va de 100 a 800 g/L.

9. La suela de zapato de acuerdo con la reivindicación 7 o reivindicación 8, en la cual la incrustación del poliuretano termoplástico expandido unido se ha dispuesto en la región del talón de la suela del zapato, y la región de la base de los dedos y los dedos del pie de la suela de zapato esta en esencia libre de las partículas espumadas del poliuretano termoplástico.

10. La suela de zapato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 que no tienen en esencia partículas espumadas de poliuretano termoplástico dentro de una distancia de más de 0.2 cm desde el borde exterior.

11. La suela de zapato de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que tiene, en la región del talón, partículas espumadas de poliuretano termoplástico a un grosor de al menos 0.2 cm.