

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 228**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2013 E 13701396 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2804884**

54 Título: **Suelas o partes de suela de espuma de poliuretano de baja densidad para zapatos, con elevadas elasticidades de rebote y baja deformación permanente**

30 Prioridad:

18.01.2012 EP 12151570

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

03.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOLLMANN, HEINRICH;
KAMM, ANDRE;
HUPRIKAR, ANAND G. y
HOLWITT, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 562 228 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

Suelas o partes de suela de espuma de poliuretano de baja densidad para zapatos, con elevadas elasticidades de rebote y baja deformación permanente.

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de suelas de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de pieza moldeada de 100 a 350 g/L, en la cual se emplean (a) poliisocianatos orgánicos, (b) polioles, (c) agente propelente que contiene agua y, dado el caso, d) agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento, (e) catalizadores y (f) otras sustancias auxiliares y/o aditivos, en donde en una primera etapa se mezclan poliisocianato (a), poliol (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (d) y a una temperatura de 110 °C a 180 °C reaccionan con un prepolímero que exhibe grupos poliiisocianato, y en una segunda etapa el prepolímero terminado en isocianato y dado el caso poliisocianato remanente (a) se mezcla con el dado el caso poliol remanente (b), agente propelente que contiene agua (c) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento remanentes (d) así como dado el caso catalizadores presentes (e) y otros agentes auxiliares y/o aditivos (f), se coloca en un molde y se deja reaccionar hasta dar una suela de espuma de poliuretano para zapatos. Además, la presente invención se refiere a una suela de espuma de poliuretano para zapatos, en la cual se colocan (a) poliisocianatos orgánicos (b) polioles, (c) agente propelente que tiene agua y, dado el caso (d) agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (e) catalizadores y (f) otros agentes auxiliares y/o aditivos, en donde en una primera etapa se mezclan poliisocianato (a), poliol (b) y dado el caso agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (d) y reaccionan a una temperatura de 110 °C a 180 °C hasta un prepolímero que exhibe grupos poliisocianato, y en una segunda etapa se mezclan el prepolímero obtenido terminado en isocianato y dado el caso poliisocianato remanente (a) con poliol dado el caso remanente (b), agente propelente que contiene agua (c) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento remanentes (d) así como catalizadores dado el caso presentes (e) y otras sustancias auxiliares y/o aditivos (f), se dejan reaccionar hasta una espuma de poliuretano con una densidad de 100 a 350 g/L y de la espuma de poliuretano se forma una suela de espuma de poliuretano para zapatos. Al respecto, se da forma a la espuma de poliuretano por ejemplo mediante corte, estampación, remoción de la corteza y/o termoforado, dado el caso junto con otros materiales, como otras espumas de poliuretano o acetato de etilenvinilo.

Además, la presente invención se refiere a una suela de espuma de poliuretano para zapatos, que es obtenible según un método de acuerdo con la invención.

30 Desde los últimos años hay una tendencia para establecer suelas de zapato más livianas. En particular en el ámbito del deporte es un requerimiento esencial una menor densidad del material de la suela. De allí que en general en este campo se usan suelas intermedias de poli(etilen-co-vinilacetato) (EVA) en forma de espuma. Con estos materiales pueden lograrse menores densidades de aproximadamente 150 a 250 g/L. Además se exhiben nuevas suelas intermedias de EVA con altas elasticidades de rebote. Es una desventaja de las suelas intermedias de EVA que estas exhiben una mala deformación permanente. El poliuretano muestra, en comparación con EVA, una deformación permanente claramente mejor también a bajas densidades. Esto es conocido por los expertos y es descrito también en la literatura como por ejemplo en Brückner et. al. Kunststoffe 9/2010.

40 La reducción en la densidad de suelas de espuma de poliuretano para zapatos, en particular para densidades de pieza moldeada inferiores 300 g/L, conduce sin embargo a problemas en la producción del cuerpo moldeado. De este modo ocurre frecuentemente una morfología irregular de celda, con lo cual el cuerpo moldeado exhibe propiedades mecánicas irregulares. También con cuerpos moldeados de espuma de poliuretano moldeados de modo óptimo, con densidades inferiores a 300 g/L descienden tan fuertemente las propiedades mecánicas de suelas convencionales de espuma de poliuretano para zapatos, en particular la elasticidad de rebote, que estas pueden ser empleadas ahora solo de modo limitado como suelas de zapato.

45 Para el mejoramiento de las propiedades mecánicas y de la dureza pueden emplearse por ejemplo polioles rellenos, denominados polioles poliméricos. De este modo, por ejemplo la EP 1756187 manifiesta una suela de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de 120 a 300 g/L, que es obtenida por reacción de poliisocianatos con poliesteroles y poliesteroles poliméricos. Los polioles poliméricos pueden ser producidos sólo mediante un método verdaderamente elaborado y por ello verdaderamente costoso. Además, su procesamiento también presenta problemas, puesto que este exhibe una elevada viscosidad y esto conduce frecuentemente a una mezcla inadecuada con el componente de isocianato así como un inadecuado llenado del molde.

55 Es conocido por los expertos que mediante el uso de polioles, como por ejemplo politetrahidrofurano, pueden producirse cuerpos moldeados con buenas deformaciones permanentes y elevadas elasticidades. Por ejemplo EP 1 042 384 describe tales cuerpos moldeados para uso como suelas para zapatos. Es una desventaja de tales sistemas que estos polioles especiales son extremadamente costosos y tienen un bajo nivel mecánico en comparación con los poliuretanos a base de poliesteroles.

La EP 1 225 199 manifiesta un método que puede ser utilizado para la producción de cuerpos moldeados de poliuretano de baja densidad, con elasticidades relativamente altas. Al respecto, EP 1 225 199 usa polieterpolioles DMC especiales con tapa terminal de óxido de etileno. La desventaja de estos polioles es que los polioles DMC con un extremo terminal de EO son producidos por un proceso híbrido elaborado. Además, EP 1 225 199 usa un método especial para la producción del cuerpo moldeado de poliuretano. Al respecto, en este método tiene que dispersarse/disolverse dióxido de carbono en los componentes. Esto es posible sólo con un equipamiento particularmente elaborado.

El documento US 2005/0101682 A1 manifiesta espumas de poliuretano de baja densidad y su uso en suelas para zapato. La densidad de estas espumas está en el rango de 120 a menos de 300 g/L. Los ejemplos 1-2 de US 2005/0101682 A1 describen la producción de suelas para zapato: el componente A (poliol, agente de alargamiento de cadena, catalizador de amina, agua, agente de entrecruzamiento y estabilizante) se hacen reaccionar con el componente B (prepolímero de isocianato, contenido de NCO 22 o bien 23%).

De allí que es objetivo de la presente invención proveer una suela de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de 100 a 350 g/L, que es de fácil producción y exhibe sobresalientes propiedades mecánicas, en particular una elevada elasticidad de rebote y baja deformación permanente.

El objetivo de acuerdo con la invención es logrado mediante un método para la producción de una suela de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de pieza moldeada de 100 a 350 g/L, en el cual se usan (a) poliisocianatos orgánicos, (b) polioles, (c) propelente que contiene agua, y dado el caso (d) agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento, (e) catalizadores y (f) otros agentes auxiliares y/o aditivos, en donde en una primera etapa se mezclan los poliisocianato (a), poliol (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (d) y reaccionan a una temperatura de 110 °C a 180 °C hasta un prepolímero que exhibe grupos poliisocianato, y en una segunda etapa se mezclan el prepolímero terminado en isocianato obtenido y poliisocianato dado el caso remanente (a) con poliol dado el caso remanente (b), agente propelente que contiene agua (c) y agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento dado el caso remanentes (d) así como catalizadores dado el caso presentes (e) y otras sustancias auxiliares y/o aditivos (f), se colocan en un molde y se deja reaccionar hasta una suela de espuma de poliuretano para zapatos.

Además, la presente invención se refiere a suelas de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de 100 a 350 g/L, en la cual reaccionan (a) poliisocianatos orgánicos, (b) polioles, (c) agente propelente que contiene agua, y dado el caso (d) agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento, (e) catalizadores y (f) otras sustancias auxiliares y/o aditivos, en donde en una primera etapa se mezclan poliisocianato (a), poliol (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (d) y reaccionan a una temperatura de 110 °C a 180 °C hasta dar un prepolímero que tiene grupos poliisocianato, y en una segunda etapa el prepolímero terminado en isocianato obtenido y poliisocianato dado el caso remanente se mezclan con (a) poliol dado el caso remanente (b), agente propelente que contiene agua (c) y agentes de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento dado el caso remanentes (d) así como catalizadores dado el caso presentes (e) y otras sustancias auxiliares y/o aditivos (f), se les deja reaccionar hasta dar una espuma de poliuretano con una densidad de 100 a 350 g/L y a partir de espuma de poliuretano se forma una suela de espuma de poliuretano para zapatos. Se da forma a la espuma de poliuretano por ejemplo mediante corte, estampación, remoción de la corteza y/o termoformado. Dado el caso en la formación de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos pueden emplearse otros materiales, como otras espumas de poliuretano o acetato de etilenvinilo.

Además, la presente invención se refiere a una suela de espuma de poliuretano para zapatos, que es obtenible según un método de acuerdo con la invención.

Al respecto, en el sentido de la invención, suelas de espuma de poliuretano para zapatos incluyen suelas de zapato de una pieza, denominadas combi, suelas intermedias, suelas insertas o partes de suelas para zapatos, como partes para el talón o partes de bola del pie. Por suelas insertas se entienden partes insertas para la parte delantera del pie, partes insertas en la totalidad de pie o plantillas. Además, en el sentido de acuerdo con la invención, suelas para zapato incluyen suelas de poliuretano para zapato híbridas, que aparte del poliuretano de acuerdo con la invención tienen otros materiales, como otros poliuretanos y/o etilenvinilacetato.

Las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención exhiben una dureza de 15 a 75 Asker C, particularmente preferido entre 25 y 65 Asker C, medido según JIS K 7312. Además las suelas para zapato de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente tenacidades superiores a 0,5 N/mm², particularmente preferido superiores a 0,8 N/mm² y en particular superiores a 1,0 N/mm², medidas según DIN 53504. Además las suelas para zapato de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente una elongación superior a 100%, particularmente preferido superior a 150% y en particular superior a 200%, medida según DIN 53504. Además las suelas para zapato de acuerdo con la invención exhiben una elasticidad de rebote según DIN 53 512 de 20 a 70 %, particularmente preferido 30 a 60 % y en particular 40 a 60 %. Además las suelas para zapato de acuerdo con la invención exhiben una resistencia al desgarre progresivo superior a 1 N/mm, preferiblemente superior a 1,5 N/mm, medida según ASTM D3574. Además las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la

5 invención exhiben preferiblemente una deformación permanente, medida siguiendo la DIN EN ISO 1856 (un cuerpo de prueba cilíndrico con \varnothing 16 mm y la altura de salida $h_0 = 10$ mm, es comprimido a la altura $h_1 = 5,0$ mm y almacenado por 6 h a 50 °C. Después de la reducción de la presión del cuerpo de prueba y almacenamiento en clima normal 23/50, después de 30 min se determina la altura h_2 del cuerpo de prueba y se calcula la deformación permanente según la siguiente fórmula: Deformación permanente = $((h_0 - h_2) / (h_0 - h_1)) * 100\%$) inferior a 20%, particularmente preferido inferior a 15%, en particular inferior a 12%.

10 Finalmente, las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención tienen una rigidez, que se determina como sigue: se almacena un cuerpo de prueba con las dimensiones $X \times Y \times Z = 40$ mm x 40 mm x 10 mm, como se usa también para la determinación de la elasticidad de rebote, antes del comienzo de la prueba por 4 horas a 80 °C y después por al menos 24 horas y máximo 120 horas (23 ± 2) °C y (50 ± 5)% de humedad relativa. La evaluación tiene lugar bajo estas mismas condiciones climáticas. El cuerpo de prueba es colocado en dirección Z entre dos placas de plano paralelo. Las placas se dirigen una hacia otra con 0,1 mm/s en dirección Z, en donde se coloca un punto cero de recorrido para una fuerza de compresión de 2 N. Siguen dos rondas de ciclos de carga en donde las placas desde este punto cero de recorrido del cuerpo de prueba se comprimen dos veces con una velocidad de desplazamiento de 0,1 mm/s hasta una deflexión de 5 mm y nuevamente retornan al punto cero de recorrido. Después de un tiempo de espera de 30 s se inicia un nuevo punto cero de recorrido a una fuerza previa de 2 N y con una velocidad de desplazamiento de 0,1 mm/s. A continuación sigue el ciclo de medición. Al respecto, se comprime nuevamente con una velocidad de desplazamiento de 0,1 mm/s hasta una deflexión de 5 mm y en el nuevo punto cero de recorrido se alivia de retorno la presión, en donde se traza una gráfica de la fuerza contra el curso de deflexión y salto. Mediante ello se determina la rigidez c como módulo secante en el curso de deflexión entre un valor de fuerza de 20 N y un valor de fuerza de 80 N correspondiente a la siguiente fórmula:

$$c = \frac{80N - 20N}{Z_{80N} - Z_{20N}}$$

Así mismo, se determina el trabajo de compresión W_s , también denominado trabajo de almacenamiento, como la integral de la fuerza sobre el recorrido entre la deflexión de 0 mm y 5 mm durante el ciclo de medición:

$$25 \quad W_s = \int_{z=0mm}^{z=5mm} F(z) dz \quad \text{durante la compresión}$$

Del mismo modo se determina el esfuerzo de expansión W_e , que realiza el cuerpo de prueba durante la descarga en el ciclo de medición, como la integral de la fuerza sobre el recorrido entre la deflexión de 0 mm y 5 mm.

$$W_e = \int_{z=0mm}^{z=5mm} F(z) dz \quad \text{durante la expansión}$$

30 La diferencia entre el esfuerzo de compresión y el esfuerzo de expansión es denominado esfuerzo de pérdida W_v : $W_v = W_s - W_e$. De modo correspondiente, la atenuación D se calcula

$$D = \frac{W_v}{W_s}$$

35 Preferiblemente, la rigidez c de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención es inferior a 1000 N/mm, particularmente preferido está entre 30 y 300 N/mm. Preferiblemente el esfuerzo de memoria W_s de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención es inferior a 5 Nm, particularmente preferido está entre 0,1 y 2,5 Nm, muy particularmente preferido entre 0,1 y 1 Nm. Preferiblemente la atenuación de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención es inferior a 50%, particularmente preferido está por debajo de 40% y muy particularmente preferido por debajo de 30%.

40 En particular las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención son suelas exteriores, suelas intermedias o partes de suelas, como partes para el talón, partes de bola del pie, partes insertas para la parte delantera del tipo, partes insertas en la totalidad de pie o plantillas.

Las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención exhiben una densidad de 100 a 350 g/L, preferiblemente 120 a 280 g/L y particularmente preferido 130 a menos de 250 g/L y en particular 150 a 220 g/L.

Se entiende aquí por densidad de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos, la densidad promedio sobre la totalidad de la espuma, es decir en espumas integrales este dato se refiere a la densidad promedio de la totalidad de la espuma, incluyendo núcleo y capa exterior. Otros materiales aparte del poliuretano de acuerdo con la invención, por ejemplo en suelas híbridas de zapato, no son tomados para la determinación de la densidad.

- 5 Los poliisocianatos orgánicos (a) empleados para la producción de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención incluyen los isocianatos di o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos a partir del estado de la técnica (componente a-1) así como cualquier mezcla de ellos. Son ejemplos metanodifenildiisocianato monomérico (MMDI), como 4,4'-metanodifenildiisocianato, 2,4'-metanodifenildiisocianato, las mezclas de monómeros de metanodifenildiisocianatos y homólogos de varios núcleos de metanodifenildiisocianato (MDI polimérico), naftalenodiisocianato (NDI), en particular 1,5-naftalenodiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato (TODI), p-fenildiisocianato (PPDI), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato (TDI) o mezclas de los mencionados isocianatos.

- 15 Preferiblemente se emplean NDI, mezclas de NDI y MDI o particularmente preferido 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI empleado de modo particularmente preferido puede contener de 0 a 20 % en peso de 2,4' MDI y pequeñas cantidades, hasta aproximadamente 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. Pueden usarse también pequeñas cantidades de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI polimérico). La cantidad total de estos poliisocianatos con alto número de grupos funcionales no debería superarse 5 % en peso, referido al peso total del isocianato (a) empleado.

- 20 El componente de poliisocianato (a) es mezclado por lo menos parcialmente en una primera etapa con polioles (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (d) y reacciona a 110 a 180 °C, preferiblemente a 130 a 170 °C y particularmente preferido a 140 a 155 °C hasta dar un prepolímero que exhibe grupos isocianato.

Al respecto, el prepolímero terminado en isocianato así obtenido según la invención, exhibe preferiblemente un contenido de NCO de 2 a 20 % en peso, particularmente preferido 2 a 10 % en peso y en particular 4 a 8 % en peso.

- 25 Preferiblemente para la producción del prepolímero terminado en isocianato se emplea por lo menos 50 % en peso, particularmente preferido por lo menos 80 % en peso, aún más preferido por lo menos 90 % en peso y en particular 100 % en peso del polioliol (b).

- 30 Además, para la producción del prepolímero terminado en isocianato se emplea por lo menos 50 % en peso, particularmente preferido por lo menos 80 % en peso, aún más preferido por lo menos 90 % en peso y en particular 100 % en peso del isocianato (a).

- 35 El isocianato (a) remanente y el polioliol (b) remanente pueden entonces ser usados inmodificados y/o en forma de prepolímeros convencionales para la producción de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención. Los prepolímeros convencionales son obtenidos mediante reacción de los poliisocianatos (a-1) previamente descritos por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (d) para dar prepolímeros convencionales.

- 40 Como polioles b) pueden usarse por ejemplo polieteroles o poliesteroles con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato. Preferiblemente los polioles b) exhiben un peso molecular promedio aritmético mayor a 450 g/mol, particularmente preferido mayor a 500 a menor de 12.000 g/mol y en particular de 600 a 8.000 g/mol.

- 45 Los polieteroles son producidos según métodos conocidos, por ejemplo por polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y por adición de por lo menos una molécula iniciadora, que tiene unidos 2 a 3 átomos reactivos de hidrógeno, o por polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio o eterato de borofluoruro, de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Son óxidos de alquileo adecuados por ejemplo 1,3- óxido de propileno, 1,2- o bien 2,3-óxido de butileno y preferiblemente óxido de etileno y 1,2-óxido de propileno. Además puede usarse tetrahidrofurano monomérico. Además, como catalizadores pueden usarse también compuestos de cianuro de varios metales, denominados catalizadores DMC. Los óxidos de alquileo pueden ser usados de modo individual, alternando uno después de otro o como mezclas. Preferiblemente se usan 1,2- óxido de propileno puro o mezclas de 50 1,2-óxido de propileno y óxido de etileno, en donde se usa el óxido de etileno en cantidades de 0 a 50 % como bloque terminal de óxido de etileno ("tapa de EO"), de modo que los polioles que surgen exhiben más de 70 % de grupos terminales OH primarios.

Como moléculas iniciadoras entran en consideración preferiblemente agua o alcoholes di o trivalentes, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropileno-polioles o polioxipropileno-polioxi-etileno-polioles, poseen preferiblemente un número promedio de grupos funcionales de 1,7 a 3 y pesos moleculares promedio aritmético de 1.000 a 12.000, preferiblemente de 1.200 a 8.000 g/mol, en particular de 1.500 a 6.000 g/mol, aun especialmente preferido de 2.000 a 6.000 g/mol.

- 5 Los poliesterpolioles pueden ser producidos por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Al respecto, los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados individualmente y también en mezcla mutua. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden emplearse también los derivados correspondientes de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos dicarboxílicos. Preferiblemente se emplean mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácidos succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidades de por ejemplo 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di y polivalentes, en particular dioles son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o bien 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Al respecto, los dioles pueden ser utilizados tanto individualmente como también en mezcla mutua. Preferiblemente se usa una mezcla de etanodiol y 1,4-butanodiol. Pueden usarse además poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaprónico.

- 25 Para la producción de los poliesterpolioles pueden someterse a policondensación los ácidos policarboxílicos orgánicos por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o derivados con alcoholes polivalentes, sin catalizadores o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de modo conveniente en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio o argón en el fundido a temperaturas de 150 a 250 °C, preferiblemente 180 a 220 °C, dado el caso bajo presión reducida, hasta el número ácido deseado el cual es preferiblemente inferior a 10, particularmente preferido inferior a 2. Según una forma preferida de operar, se realiza la policondensación como mezcla de esterificación a las temperaturas arriba mencionadas hasta un número ácido de 80 a 30, preferiblemente 40 a 30, bajo presión normal y a continuación bajo una presión inferior a 500 mbar, preferiblemente 50 a 150 mbar. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño, en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación puede ser ejecutada también en fase líquida en presencia de agentes diluyentes y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la producción de los poliesterpolioles se realiza la policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados con alcoholes polivalentes, ventajosamente en la relación molar de 1:1 a 1,8, preferiblemente 1:1,05 a 1,2.

- 40 Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente un número de grupos funcionales de 1,9 a 4, particularmente preferido de 1,9 a 3, más preferiblemente de 1,9 a 2,2 y en particular de 2,0 a 2,1, y un peso molecular promedio aritmético de 480 a 3000, preferiblemente 1000 a 3000 g/mol, particularmente preferido 1500 a 2500 g/mol. En particular se emplean como poliesteroles aquellos que son obtenidos exclusivamente por condensación de diácidos y dioles.

- 45 Son polioles (b) adecuados además poliésteres que tienen grupos hidroxilo, del ácido carbónico con los alcoholes polivalentes mencionados, en particular aquellos con 4 a 8 átomos de carbono, como 1,4 butanodiol, 1,5 pentanodiol, 1,6 hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, productos de condensación de ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaprónico y preferiblemente productos de polimerización de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactonas dado el caso sustituidas. Son policarbonatopolioles preferidos polihexametilen-carbonatodiol, polihexametilen-pentametilen-carbonatodiol, polihexametilen-tetrametilen-carbonatodiol y/o los poliésteres que tienen grupos hidroxilo del ácido carbónico con 1,6 hexanodiol y ciclohexano-1,4-dimetanol. Estos son conocidos en general y están comercialmente disponibles.

- 55 Como polioles son adecuados además polioles modificados como polímeros, preferiblemente poliesteroles o polieteroles modificados como polímeros, particularmente preferido polieteroles injertos o bien poliesteroles injertos, en particular polieteroles injertos. Aquí se trata de un denominado poliol polimérico, que exhibe comúnmente un contenido de polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 55 % en peso, particularmente preferido 30 a 55 % en peso y en particular 40 a 50 % en peso. Estos poliesteroles poliméricos son descritos por ejemplo en WO 05/098763 y EPA-250 351 y son producidos comúnmente mediante polimerización por radicales de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida, en un poliesterol que sirve como base del injerto. Las cadenas laterales surgen en general por transferencia de los radicales de cadenas de polímero en formación sobre poliesteroles o polieteroles. El

poliol polimérico contiene, aparte de los copolimerizados injertos, predominantemente los homopolímeros de la olefina, dispersos en poliésterol o bien polieterol no modificados.

5 En una forma preferida de operar se emplean como monómeros acrilonitrilo, estireno, preferiblemente acrilonitrilo y estireno. Los monómeros son polimerizados dado el caso en presencia de otros monómeros, un macrómero, es decir un poliol insaturado que puede formar polímeros por radicales, un moderador y usando un iniciador por radicales, mayormente compuestos azo- o peróxido, en un poliésterol o polieterol como fase continua. Este método es escrito por ejemplo en DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537.

10 Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros en la cadena de copolímero. Mediante ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéster o bien poliéter y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, el cual actúa como promotor de fases en la frontera de la fase continua y la fase dispersa, y suprime la aglomeración de las partículas de poliésterol polimérico. La cantidad de los macrómeros es comúnmente de 1 a 20 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la producción del poliol polimérico.

15 Si está presente poliol polimérico, es usado preferiblemente junto con otros polioles (b), por ejemplo polieteroles, poliésteroles o mezclas de polieteroles y poliésteroles. Los polioles poliméricos pueden estar presentes por ejemplo, referido a la cantidad total del componente (b), en una cantidad de 7 a 90 % en peso, o de 11 a 80 % en peso. Particularmente preferido, la cantidad de poliol polimérico es inferior a 20 % en peso, referida al peso total del componente (b). En particular no se emplea poliol polimérico.

20 Preferiblemente, como polioles (b) se emplean mezclas que contienen poliésteroles. Al respecto, la cantidad de poliésteroles en los polioles (b) es preferiblemente de por lo menos 30 % en peso, particularmente preferido por lo menos 70 % en peso y en particular como compuesto de alto peso molecular (b) se usa exclusivamente poliésterol, en donde para este cálculo un poliol polimérico a base de poliésterol es tratado como un poliésterol.

25 Además, para la producción de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención están presentes agentes propelentes c). Estos agentes propelentes c) pueden contener agua. Como agentes propelentes c) pueden emplearse, aparte de agua, aún compuestos adicionales generalmente conocidos con acción química y/o física. Se entiende por agentes propelentes químicos los compuestos que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Se entiende por agentes propelentes físicos los que están disueltos o emulsificados en los productos de partida de producción del poliuretano y se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, son por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de ellos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, como Solkane® 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC. En una forma preferida de operar, se emplea como agente propelente una mezcla que contiene por lo menos uno de estos agentes propelentes y agua, particularmente preferido se emplea como único agente propelente en particular agua y ningún agente propelente físico.

35 En una forma preferida de operación, el contenido de agua es de 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,4 a 2,0 % en peso, particularmente preferido 0,6 a 1,5 % en peso, referido al peso total de los componentes a) a f).

En otra forma preferida de operación se añaden a la reacción de los componentes a) a f) adicionalmente microesferas huecas, que contienen agente propelente físico. Las microesferas huecas pueden usarse también en la mezcla con los agentes propelentes previamente mencionados.

40 Las microesferas huecas consisten comúnmente en una envoltura de polímero termoplástico y están llenas en el núcleo con una sustancia líquida de bajo punto de ebullición, a base de alcanos. La producción de tales microesferas huecas es descrita por ejemplo en US 3 615 972. Las microesferas huecas exhiben en general un diámetro de 5 a 50 μm . Ejemplos de microesferas huecas adecuadas son obtenibles bajo el nombre comercial Expancell® de la compañía Akzo Nobel.

45 Las microesferas huecas son añadidas en general en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, referida al peso total de los componentes b) y c). En una forma de operación particularmente preferida se emplea como agente propelente una mezcla de microesferas y agua, en donde están presentes otros agentes propelentes físicos. En particular se emplea agua como único agente propelente.

50 Como agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (d) se usan sustancias con un peso molecular preferiblemente inferior a 450 g/mol, particularmente preferido de 60 a 400 g/mol, en donde el agente de alargamiento de cadena exhibe 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y el agente de entrecruzamiento exhibe por lo menos 3 átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato. Estos pueden ser empleados preferiblemente en forma individual o como mezclas. Preferiblemente se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, particularmente preferido de 60 a 300 y en particular 60 a 150. Como molécula iniciadora entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14,

preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquileno de bajo peso molecular que tienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los previamente mencionados dioles y/o trioles. Particularmente preferido se emplean como agente de alargamiento de cadena (d) monoetilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, glicerina o mezclas de ellos.

En tanto estén presentes agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o mezclas de ellos, estos se usan convenientemente en cantidades de 0,01 a 6 % en peso, preferiblemente 0,01 a 3 % en peso y en particular 0,01 a 0,5 % en peso, referidas al peso de los componentes (b) y (d). En una forma de operación particularmente preferida, no se añade ningún agente de alargamiento de cadena y ningún agente de entrecruzamiento que sean un diol.

Como catalizadores (e) para la producción de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los polioles (b) y dado el caso agente de alargamiento de cadena y agente de entrecruzamiento (d) así como agentes propelentes químicos (c) con los poliisocianatos (a) orgánicos, dado el caso modificados. Como ejemplo se mencionan amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, N-metil-N'-(dimetilaminometil)-piperazina, N-metil-N'-(dimetilaminoetil)-piperazina, N-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina o mezclas de estos compuestos. Así mismo entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, 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 dibutilestañodiacetato, dibutilestañodilaurato, dibutilestaño-maleato y diocstilestaño-diacetato, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) es un éster, se emplean preferiblemente exclusivamente catalizadores de amina.

Preferiblemente se emplean 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,005 a 1 % en peso de catalizador o bien combinación de catalizadores, referido al peso del componente (b). Preferiblemente sin embargo se eligen los catalizadores y se emplean en cantidades de modo que el producto de poliuretano de acuerdo con la invención, por ejemplo las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención o el poliuretano de acuerdo con la invención, pueden ser retirados del molde después de máximo 60 minutos, particularmente preferido después de 30 minutos y en particular después de máximo 20 minutos. Esto aplica de manera análoga para material que no cae a un molde, por ejemplo producto producido sobre bandas sin fin. Al respecto, estos datos de tiempo se refieren al intervalo de tiempo que está entre la descarga de la mezcla de reacción en el molde y la remoción del producto de poliuretano libre de defectos del molde.

A la mezcla de reacción para la producción de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención, pueden añadirse dado el caso aún también agentes auxiliares y/o aditivos (f). Se mencionan por ejemplo sustancias superficialmente activas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, otros agentes propelentes, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias que absorben los olores y sustancias con efecto fungistático y/o bacteriostático.

Como sustancias superficialmente activas entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para apoyar la homogenización de las sustancias de partida y dado el caso son adecuadas también para regular la estructura de las celdas. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico, y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores de celda como parafina, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano. Para el mejoramiento del efecto emulsificante, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma son adecuados además acrilatos oligoméricos con radicales polioxialquileno y fluoroalcanos como grupos laterales. Las sustancias superficialmente activas son empleadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del componente b).

Como otros agentes propelentes adecuados se mencionan por ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácidos grasos con poliisocianatos, sales de polisiloxanos que contienen grupos amino y ácidos grasos, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados con por lo menos 8 átomos de C y aminas terciarias así como

5 en particular agentes propelentes internos, como ésteres de ácidos carboxílicos y/o amidas, producidos mediante esterificación o formación de amidas de una mezcla de ácido montánico y por lo menos un ácido carboxílico alifático con por lo menos 10 átomos de C con alcanolaminas por lo menos difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, como se manifiesta por ejemplo en EP 153 639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos mono y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, como por ejemplo se manifiesta en DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y dado el caso un ácido carboxílico, como se manifiesta por ejemplo en US 4 764 537. Preferiblemente la mezcla de reacción de acuerdo con la invención no contienen otros agentes propelentes.

10 Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo, se entienden los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos comunes de por sí conocidos, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de revestimiento, etc.. En detalle, se mencionan por ejemplo: materiales inorgánicos de relleno, como minerales de silicato, por ejemplo silicatos en placas como antigorita, bentonita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro, sales metálicas como tiza y barita, y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc así como vidrio entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio. Como materiales de relleno orgánicos entran en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertos así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

20 Los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos pueden ser usados individualmente o como mezcla y son añadidos a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes (a) a (d). Preferiblemente no se usa ningún material de relleno.

25 Adicionalmente es objetivo de la presente invención un método para la producción de suelas de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de pieza moldeada de 100 a 350 g/L, en el cual reacciona el prepolímero de los componentes (a), (b) y dado el caso (d) así como dado el caso otros isocianatos con los componentes (c) reactivos frente a los isocianatos y dado el caso (b), (d), (e) y/o (f) en la segunda etapa en tales cantidades, que en esta etapa la relación de equivalencia de grupos NCO a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno es de 0,8 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente 1 : 1 a 1,3 : 1 y en particular 1,02 : 1 a 1,15 : 1. Al respecto, una relación de 1 : 1 corresponde a un índice de isocianato de 100. En el marco de la presente invención, se entiende por índice de isocianato la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato, multiplicado por 100. Los componentes (c) reactivos frente a los isocianatos añadidos en la segunda etapa y dado el caso (b), (d), (e) y/o (f) son denominados comúnmente como "agentes de curado". Al respecto, la relación de mezcla de prepolímero terminado en isocianato al agente de curado es preferiblemente de 100 partes en peso a menos de 10 partes en peso, particularmente preferido 100 partes en peso a menos de 8 partes en peso. Esta relación de prepolímero terminado en isocianato a agente de curado puede ser ajustada por ejemplo mediante la cantidad de los polioles (b) y agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (d) en el agente de curado o bien en el prepolímero terminado en isocianato.

40 Las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención son producidas preferiblemente según el método de dos disparos, con ayuda de la técnica de baja presión en herramientas de molde cerradas, con temperatura convenientemente acondicionada. Las herramientas de molde consisten comúnmente en metal, por ejemplo aluminio o acero. Estas formas de operar son descritas por ejemplo en Piechota y Röhr en "Integraischäumstoff", editorial Carl-Hanser, Munich, Viena, 1975, o en el "Kunststoffhandbuch", volumen 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

45 El prepolímero terminado en isocianato y el agente de curado son mezclados para ello preferiblemente a una temperatura de 15 a 110 °C. Particularmente preferido, se mezclan mutuamente el prepolímero con una temperatura de 60 - 100 °C y el agente de curado con una temperatura de 20 - 60 °C. A continuación se aplica la mezcla de reacción a la herramienta de molde, dado el caso bajo presión elevada. La operación de mezcla puede ser realizada de modo mecánico por medio de un agitador o un tornillo sin fin agitador. La temperatura de la herramienta de molde es convenientemente de 20 a 160 °C, preferiblemente 40 a 120 °C, particularmente preferido 70 a 110 °C. Al respecto, en el marco de la invención, la mezcla de los prepolímeros terminados en isocianato, el agente propelente (c) y los componentes (b), (d), (e) y (f) dado el caso presentes, para rendimientos de reacción inferiores a 90 %, referidos a los grupos isocianato del componente de prepolímero, se denomina mezcla de reacción. La cantidad de la mezcla de reacción colocada en la herramienta de molde es medida de modo que la densidad de la pieza moldeada de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención, es 100 a 350 g/L, preferiblemente 120 a 280 g/L y particularmente preferido de 130 a menos de 250 g/L y en particular 150 a 220 g/L. Al respecto, la cantidad del sistema empleado es elegida de modo que se obtiene un factor de compresión de preferiblemente 1,1 a 8, particularmente preferido 1,4 a 5 y en particular 1,4 a 3.

De modo alternativo, la mezcla de reacción puede ser transformada también en espuma libre, por ejemplo en tinas o sobre una banda, hasta espuma de poliuretano con una densidad de 100 a 350 g/L, preferiblemente 120 a 280 g/L y

particularmente preferido de 130 a menos de 250 g/L y en particular 150 a 220 g/L. A partir del bloque de espuma de poliuretano así obtenido pueden entonces moldearse las suelas para zapato o partes de suelas para zapato, por ejemplo mediante corte, estampación, remoción de la corteza y/o termoformado, dado el caso junto con otros materiales, como dado el caso otras espumas de poliuretano o etilvinilacetato.

- 5 Las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención son usadas preferiblemente como suelas intermedias, por ejemplo para zapatos de calle, zapatos deportivos, sandalias y botas. En particular las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención son usadas como suelas intermedias para zapatos deportivos. Además, una suela para zapatos de acuerdo con la invención incluye también partes de suelas para zapato, por ejemplo partes para el talón o partes de bola del pie. También pueden emplearse suelas para zapato de acuerdo con la invención como suelas insertas o suelas combi.

- 10 Al respecto, el método de acuerdo con la invención conduce a suelas de espuma de poliuretano para zapatos con sobresalientes propiedades mecánicas. En particular las suelas de espuma de poliuretano para zapatos de acuerdo con la invención muestran una elevada elasticidad de rebote para elevado curado y bajas densidades. Además, es ventajoso que en particular con el uso de polioles (b) con un número máximo de grupos de grupos funcionales de 2,2 y obviando el agente de entrecruzamiento, las suelas de espuma de poliuretano para zapatos obtenidas puedan ser moldeadas de nuevo térmicamente. Además es posible el reciclaje de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos producidas mediante fusión y procesamiento termoplástico, por ejemplo junto con poliuretano termoplástico. Finalmente, es ventajoso el uso de materiales híbridos. Al respecto, se combina un elemento de poliuretano según un método de acuerdo con la invención, con otros materiales, por ejemplo EVA, de modo que se obtiene una estructura en la cual se encuentra una o varias capas consistentes en el poliuretano de acuerdo con la invención bajo, sobre o entre capas de otros materiales.

A continuación, mediante los ejemplos debería aclararse la invención.

Ejemplos

Materiales de partida empleados:

- 25 Polioli 1: Politetrahidrofurano con un número OH de 56 mg KOH/g
- Polioli 2: Polieterol a base de glicerina, óxido de propileno, y óxido de etileno con un número OH de 27 mg KOH/g y una viscosidad de 5270 mPas a 25°C
- 30 Polioli 3: Polioli de polímero a base de glicerina como iniciador y óxido de propileno, y óxido de etileno con un número OH de 19 mg KOH/g y una fracción dispersa de sólidos de estireno-acrilonitrilo de aproximadamente 45 % en peso
- Polioli 4: Poliesterol a base de ácido adípico, monoetilenglicol y butanodiol con un número OH de 56 mg KOH/g
- Polioli 5: Hoopol® PM 445 de la compañía Synthesia (poliesterpolioli de polímero con un número OH de aproximadamente 60
- 35 Polioli 6: Poliesterol a base de ácido adípico, butanodiol y 2-metil-1,3-propanodiol con un número OH de 56 mg KOH/g
- Polioli 7: Poliesterol a base de ácido adípico, monoetilenglicol y butanodiol con un número OH de 80 mg KOH/g
- KV 1: Monoetilenglicol
- KV 2: 1,4-butanodiol
- Cruce 1: Agente de entrecruzamiento trifuncional con un número OH de 1160 mg KOH/g
- 40 Cruce 2: Agente de entrecruzamiento trifuncional con un número OH de 1825 mg KOH/g
- Cruce 3: Agente de entrecruzamiento trifuncional con un número OH de 1254 mg KOH/g
- Stabi 1: Polietermetilsiloxano de la compañía Air Products
- Stabi 2: Estabilizante de corte a base de polietersiloxanos
- Stabi 3: Estabilizante de celda a base de polietersiloxanos
- 45 Stabi 4: Regulador de celda de la compañía Goldschmidt

- Stabi 5: Solución al 50% de la sal de sodio de aceite de ricino sulfatado en agua
- Stabi 6: 2,2',6,6'-tetrakispropildifenilcarbodiimida
- Stabi 7: Mezcla de ésteres de ácidos grasos-poliglicol y sales de amina de ácidos alquilbencenosulfónicos
- Stabi 8: Polietermetilsiloxano
- 5 Stabi 9: Etoxilato de ácidos grasos
- KAT 1: Lupragen® N203 de la compañía BASF Polyurethanes
- KAT 2: Bis-(2-dimetilaminoetil)éter disuelto al 70% en dipropilenglicol
- KAT 3: Catalizador a base de bismuto
- KAT 4: Catalizador a base de compuestos de imidazol
- 10 KAT 5: Catalizador de acción retardada a base de trietilendiamina
- KAT 6: Catalizador a base de una mezcla de 30 % en peso de pentametil-dietilentriamina y 70 % en peso de N-metil-N'-(dimetilaminoetil)-piperazina
- ISO 1: Prepolímero convencional de isocianato a base de MDI con un polieterol difuncional y un contenido de NCO de 14 %
- 15 ISO 2: Prepolímero convencional de isocianato a base de MDI con un poliésterol difuncional y un contenido de NCO de 23 %
- ISO 3: 4,4'-MDI
- ISO 4: 4,4'-MDI y 4,4'-MDI modificado con carbodiimida
- ISO 5: Prepolímero a base de ISO 3, ISO 4 y poliol 7
- 20 Producción de ISO 5:
- En un matraz de cuatro cuellos de 2 litros con agitador de hojas, termómetro, conducción de nitrógeno, se colocaron 592,6 g de ISO 3 y 240,00 g de ISO 4 se calentaron a 60°C. A 60°C se añadieron bajo agitación en pequeñas porciones en un periodo de tiempo de 30 minutos en total 1167,2 g de poliol 7. Una vez se añadieron todos los componentes, se calentó la mezcla hasta una temperatura de 80°C y se agitó por 2 horas a esa temperatura.
- 25 Después de ello se enfrió hasta temperatura ambiente y después de 24 horas se determinó el contenido de NCO del prepolímero (10,2%).

Ejemplos de aplicación B1 y B4

Ejemplo B1

a) Producción de un prepolímero que contiene grupos isocianato a base de 4,4'-MDI

- 30 Se calentó una mezcla de 1000 partes en peso de poliol 4 y 1,8 partes en peso de Stabi 1 a 145 °C, a esta temperatura se añadieron 394 partes en peso de ISO 3 bajo agitación intensa, y se los colocó a reaccionar.

Se obtuvo un prepolímero con un contenido de NCO de 6,13% y una viscosidad de 1800 mPas a 80 °C (medida con un viscosímetro de rotación).

b) Producción de cuerpos moldeados de poliuretano

- 35 Componente de curado que consistía en

100 partes en peso de Stabi 5

40 partes en peso de Stabi 6

1,2 partes en peso de Stabi 7

4 partes en peso de Stabi 8

y

0,6 partes en peso de KAT 6.

- 5 Se agitaron intensamente 100 partes en peso del prepolímero que tenía grupos isocianato con temperatura acondicionada a 86 °C con 3,5 partes en peso del componente de curado con temperatura condicionada a 50 °C, por aproximadamente 10 segundos. Después de ello se colocó la mezcla de reacción en una herramienta de molde metálica que podía ser cerrada, con temperatura acondicionada a 83 °C con las dimensiones 21 cm x 11 cm x 3 cm, se cerró la herramienta de molde y se dejó curar la mezcla de reacción. Después de 18 min se retiró del molde el cuerpo moldeado microcelular y se dejó acondicionar la temperatura por 24 h a 100 °C para el curado térmico posterior.

Ejemplo B4

a) Producción de un prepolímero que tenía grupos isocianato a base de 4,4'-MDI

Se calentó una mezcla de 1000 partes en peso de Polioli 6 y 0,3 partes en peso de Cruce 3 a 142 °C y a esta temperatura se añadieron 410 partes en peso de ISO 3 con intensa agitación y se les colocó a reaccionar.

- 15 Se obtuvo un prepolímero con un contenido de NCO de 6,48% y una viscosidad de 1540 mPas a 80 °C (medida con un viscosímetro de rotación).

b) Producción de cuerpos moldeados de poliuretano

Componente de curado que consistía en

100 partes en peso de Stabi 5

- 20 50 partes en peso de Stabi 6

1,2 partes en peso de Stabi 7

4 partes en peso de Stabi 8

20 partes en peso de Stabi 9

y

- 25 0,3 partes en peso de KAT 6.

- 30 Se agitaron intensamente 100 partes en peso del prepolímero que tenía grupos isocianato con temperatura acondicionada a 80 °C con 4,6 partes en peso del componente de curado con temperatura acondicionada a 52 °C por aproximadamente 10 segundos. Después de ello se colocó la mezcla de reacción en una herramienta de molde metálica, que podía ser cerrada, con temperatura acondicionada a 79 °C con las dimensiones 21 cm x 11 cm x 3 cm, se cerró la herramienta de molde y se dejó curar la mezcla de reacción. Después de 19 min se retiró del molde el cuerpo moldeado microcelular y se dejó acondicionar la temperatura por 24 h a 100 °C para el curado térmico posterior. En la Tabla 1 se indican las propiedades de las suelas de espuma de poliuretano para zapatos obtenidas.

Tabla 1

	B1	B1	B4
Temperatura inicial de producción de prepolímero [°C]	145		142
Índice	110		105
Densidad libre [g/l]	123		99
Densidad de pieza moldeada [g/l]	220	185	160
Dureza [Asker C]	50	38	30
Elasticidad de rebote [%]	48	47	26

ES 2 562 228 T3

	B1	B1	B4
Deformación permanente [%]	6	10	9,5
Tenacidad [N/mm ²]	1,3		
Elongación[%]	257		
Resistencia al desgarre progresivo [N/mm]	2,1		
Trabajo de almacenamiento Ws [Nm]	0,73	0,5	0,36
Atenuación [%]	24	24	21
Rigidez c [N/mm]	171	45	28

Ejemplo de comparación V1 a V3

5 Las mezclas de polioliol para los ejemplos de comparación 1-3 fueron producidas según la Tabla 2. Las mezclas de polioliol fueron mezcladas mutuamente con los correspondientes prepolímeros convencionales de isocianato sobre una máquina de baja presión Polyurethanmaschine, tipo EMB F20 y colocadas en un molde con las dimensiones 20 cm x 20 cm x 1 cm, de modo que surgió una pieza moldeada con una densidad según la Tabla 2. En el caso de V3 el molde estaba dotado con una abertura adicional, de modo que el aire podía escapar.

Tabla 2

	V1	V2	V3
Poliol 1	78,696		
Poliol 2		59,060	
Poliol 3	9,644	28,870	
Poliol 4			41,403
Poliol 5			41,403
KV 1	8,294	7,040	11,690
KV 2		2,260	
Cross 1	0,241		
Cross 2			0,487
KAT 1	1,447	1,100	0,292
KAT 2	0,289	0,510	
KAT 3		0,06	
KAT 4	0,145		
KAT 5			1,656
Stabi 1	0,183		
Stabi 2			0,487
Stabi 3			0,487

	V1	V2	V3
Stabi 4			0,974
Agua	1,061	1,100	1,120
Temperatura de los componentes [°C]	25	45	45
Prepolímero	ISO 1	ISO 1	ISO 2
Índice	96	98	95
Tiempo inicial [s]	7	6	8
Tiempo de ruta [2]	43	34	60
Densidad aparente libre [g/L]	151	137	126
Densidad de pieza moldeada [g/L]	250	250	210
Dureza [Asker C]	55	55	49
Elasticidad de rebote [%]	26	41	26
Deformación permanente [%]	22	13	20

Ejemplos de aplicación B2 y B3: espuma híbrida PU

5 Así mismo, la combinación de las espumas de acuerdo con la invención con sistemas normales de poliuretano puede conducir a productos con propiedades mejoradas. Para ello se colocó una placa de 4 mm de espesor de la espuma de acuerdo con la invención B1 en un molde con las dimensiones 20 cm x 20 cm x 1 cm. Después se colocó la mezcla del ejemplo de comparación 1 sobre esta espuma, de modo que surgió un cuerpo moldeado con una densidad de 216 g/L.

	B1	V1	B2	B3
Elasticidad de rebote [%]	48	26	40	36

10 Los ejemplos B2 y B3 se diferencian sólo en que en la evaluación del material B2 y el lugar de prueba del material B1 o bien para B3, el material V1 formó la cara superior. Como resulta claro de los ejemplos, es ventajosa una combinación de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, con otros materiales.

Ejemplo de aplicación B5: híbrido de PU y EVA

Se produjo una suela para zapato de dos tipos. Un tipo consistía en EVA, en otro tipo consistía en la espuma de acuerdo con la invención B1. Los dos tipos tenían la misma densidad.

	EVA	B5
Deformación permanente [%]	86	47

15 El resultado es independiente de si el tipo EVA en evaluación estaba arriba o abajo. También se muestra aquí que es ventajosa una combinación del cuerpo moldeado de acuerdo con la invención con otros materiales.

ES 2 562 228 T3

Ejemplo de aplicación B6 y ejemplo de comparación V4: mezcla de componentes corrientes de espuma para zapato; prepolímeros y agentes de curado.

5 V4: Se mezcla prepolímero producido del modo convencional, como es en la producción de prepolímeros para el estándar de industria de zapatos (ISO 5), con un contenido de NCO de 10,2%, con componente de curado, como en el ejemplo de aplicación B1.

B6: Prepolímero correspondiente al ejemplo de aplicación B1 mezclado en la relación 1:1 con el prepolímero de espuma para zapato convencional del ejemplo de aplicación V4, mezclado a continuación con un componente de curado como en el ejemplo de aplicación B1.

	V4	B6
Índice	105	105
Densidad de pieza moldeada [g/l]	299	189
Elasticidad de rebote [%]	30	39
Deformación permanente [%]	17,8	11,3
Tenacidad [N/mm ²]	2,4	1,4
Elongación[B1] [%]	235	285
Trabajo de almacenamiento Ws [Nm]	2,2	0,75
Atenuación [%]	38	30
Rigidez c [N/mm]	354	147

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de suelas de espuma de poliuretano para zapatos con una densidad de pieza moldeada de 100 a 350 g/L, en el cual se emplean

a) poliisocianatos orgánicos,

5 b) polioles,

c) agente propelente que contiene agua y dado el caso

d) agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento,

e) catalizadores y

f) otras sustancias auxiliares y/o aditivos,

10 en donde en una primera etapa se mezclan poliisocianato (a), polioliol (b) y dado el caso agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (d) y reaccionan a una temperatura de 110 °C a 180 °C hasta un prepolímero que exhibe grupos poliisocianato, y en una segunda etapa se mezclan el prepolímero terminado en isocianato obtenido y poliisocianato dado el caso remanente (a) con agente propelente que contiene agua (c), polioliol

15 dado el caso remanente (b) y agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento dado el caso remanentes (d) así como catalizadores dado el caso presentes (e) y otros agentes auxiliares y/o aditivos (f), se colocan en un molde y se dejan reaccionar hasta dar una suela de espuma de poliuretano para zapatos.

2. Método para la producción de suelas de espuma de poliuretano para zapatos, en el cual se usan

a) poliisocianatos orgánicos,

b) polioles,

20 c) agente propelente que contiene agua y dado el caso

d) agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento,

e) catalizadores y

f) otras sustancias auxiliares y/o aditivos,

25 en donde en una primera etapa se mezclan poliisocianato (a), polioliol (b) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (d) y reaccionan a una temperatura de 110 °C a 180 °C hasta dar un prepolímero que exhibe grupos poliisocianato, y en una segunda etapa se mezclan el prepolímero obtenido terminado en isocianato y poliisocianato dado el caso remanente (a) con agente propelente que contiene agua (c), polioliol dado el caso remanente (b) y agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento dado el caso remanentes (d) así como catalizadores dado el caso presentes (e) y otras sustancias auxiliares y/o aditivos (f), se les deja reaccionar hasta dar una espuma de poliuretano con una densidad de 100 a 350 g/L y de la espuma de poliuretano se moldea una suela de espuma de poliuretano para zapatos.

30 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el prepolímero que exhibe grupos isocianato exhibe un contenido de grupos NCO de 2 a 20 % en peso.

35 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el índice de isocianato en la segunda etapa de es de 80 a 150.

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque por lo menos 80 % en peso del polioliol (b) en la primera etapa reacciona hasta el prepolímero que contiene grupos isocianato.

6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque por lo menos 95 % en peso del poliisocianato (a) en la primera etapa reacciona hasta el prepolímero que contiene grupos isocianato.

40 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque por lo menos 80 % en peso del agente de alargamiento de cadena y/o agente de entrecruzamiento (d) son añadidos al prepolímero que contiene grupos isocianato.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como poliol (b) se emplea un poliesterpoliol con un número promedio de grupos funcionales de 1,9 a 2,2 y un peso molecular promedio aritmético de 800 a 3000 g/mol.
9. Suelas de espuma de poliuretano para zapatos, obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 5 10. Suelas de espuma de poliuretano para zapatos según la reivindicación 9, caracterizado porque la suela para zapatos es una suela inserta.