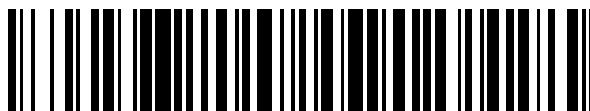


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 191**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2008 PCT/EP2008/065467**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009 WO09063004**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2008 E 08849359 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2209827**

54 Título: **Poliuretanos espumados con propiedades mejoradas de fatiga a la flexión**

30 Prioridad:

14.11.2007 EP 07120716

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

31.10.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MOHMEYER, NILS;
FREIDANK, DANIEL;
SCHÖPS, SIBYLLE;
EMGE, ANDREAS;
LÖFFLER, ACHIM y
ORTALDA, MARCO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 588 191 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

Poliuretanos espumados con propiedades mejoradas de fatiga a la flexión

- La presente invención se refiere a poliuretano espumado, obtenible mediante mezcla de a) poliisocianatos, b) compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato, c) partícula sólida que es un polímero polimerizado por radicales y está presente dispersa en b) que es un polímero polimerizado por radicales y está presente dispersado en b), d) agentes expansores, e) dado el caso, prolongadores de cadena, reticulantes o mezclas de los mismos, f) dado el caso, catalizador y g) dado el caso, otros aditivos, hasta dar una mezcla de reacción y dejar que termine de reaccionar la mezcla de reacción, siendo la parte de prolongador de cadena menor del 4 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f), siendo el contenido de partículas sólidas mayor del 15 % en peso, en relación con el peso total de los componentes a) a f), y siendo la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato menor de 2,5. Además, la presente invención se refiere a un cuerpo de moldeo que contiene un poliuretano espumado de acuerdo con la invención, a un procedimiento para la preparación del poliuretano espumado de acuerdo con la invención y al uso de un cuerpo de moldeo de acuerdo con la invención como suela de zapato.
- Se pueden obtener otras formas de realización de la presente invención de las reivindicaciones, de la descripción y de los ejemplos. Se entiende que las características que se han mencionado anteriormente y que todavía se van a explicar a continuación del objeto de acuerdo con la invención se pueden usar no solo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones sin apartarse del alcance de la invención.
- Los poliuretanos se emplean actualmente en una pluralidad de aplicaciones a causa de su extenso perfil de propiedades. A este respecto, se pueden emplear los poliuretanos en una forma tanto compacta como espumada. A este respecto, en particular, los elastómeros microcelulares y los materiales celulares integrales se encuentran en concurrencia con el caucho. Así, por el documento EP 1042384 se describen poliuretanos espumados con una densidad de 150 a 500 g/l para suelas de zapato que se obtienen al hacerse reaccionar un componente de polioli, que contiene un polieterpolioli con 2 o más grupos hidroxilo, un polioli polimérico que contiene partículas de polímero así como prolongadores de cadena en presencia de agentes expansores con poliisocianatos. A este respecto, la parte de las partículas de polímero asciende del 10 al 30 % en peso en relación con el peso total del polieterpolioli y del polioli polimérico. En los ejemplos se emplean sobre todo polioles trifuncionales.
- Frente al caucho, tales poliuretanos tienen la ventaja de que las propiedades mecánicas requeridas tales como, por ejemplo, resistencia a la tracción o alargamiento a la rotura, se pueden conseguir a una menor densidad que el caucho y que se prescinde de la etapa de la vulcanización de caucho que requiere tiempo; por el contrario, el caucho tiene la ventaja de una mejor propiedad antideslizante, en particular en húmedo, mejores propiedades de fatiga a la flexión, en particular a bajas temperaturas, y una mejor háptica, es decir, la sensación al tacto es más agradable.
- El objetivo de la presente invención era proporcionar poliuretanos que presentasen una propiedad antideslizante mejorada, en particular una propiedad antideslizante en húmedo, mejores propiedades de flexión, incluso a bajas temperaturas, y una háptica similar al caucho.
- El objetivo de acuerdo con la invención se ha resuelto mediante poliuretano espumado, obtenible mediante mezcla de a) poliisocianatos, b) compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato, c) partículas sólidas, d) agentes expansores, e) dado el caso, prolongadores de cadena, reticulantes o mezclas de los mismos, f) dado el caso, catalizador y g) dado el caso, otros aditivos, hasta dar una mezcla de reacción y dejando termine de reaccionar la mezcla de reacción, siendo la parte de prolongador de cadena menor del 4 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f), siendo el contenido de partículas sólidas mayor del 15 % en peso, en relación con el peso total de los componentes a) a f), y siendo la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato menor de 2,5.
- El poliuretano espumado es conocido y comprende materiales celulares de acuerdo con la norma DIN 7726 de todos los productos de poliadiación de poliisocianatos conocidos así como de combinados de polímero que contienen al menos el 50 % en peso de productos de poliadiación de poliisocianato. A este respecto, la densidad aparente del poliuretano espumado asciende, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845, de 150 g/l a 1100 g/l, preferentemente 200 a 1000 g/l y de forma particularmente preferente de 500 a 950 g/l.
- Preferentemente, el poliuretano espumado se emplea en forma de materiales celulares elásticos y, en particular, de cuerpos de moldeo de poliuretano elásticos con superficie compacta y núcleo celular, los denominados materiales celulares integrales de poliuretano. Los materiales celulares integrales de poliuretano y su preparación se conocen desde hace tiempo y están descritos, por ejemplo, en Modern Shoemaking No. 61: Solings, noviembre 2001, Stephen Abbott and Mike George, Satra Technology Centre 2001. Los materiales celulares integrales de poliuretano se aplican en diferentes campos. Un uso típico es como suela de zapato, por ejemplo, para zapatos de calle,

zapatos deportivos, sandalias y botas, pero también en el ámbito del equipamiento interior de automóviles, tales como volantes, respaldos para la cabeza, piezas laterales de puertas de coche, tableros de instrumentos de coche, consolas centrales de coche o botones interruptores. Otras posibles aplicaciones son reposabrazos o como asientos de motocicleta.

5 Como materiales celulares integrales de poliuretano se entiende, en el marco de la invención, materiales celulares de poliuretano según la norma DIN 7726 con núcleo celular y superficie compacta, presentando la zona marginal, debido al proceso de conformación, una mayor densidad que el núcleo. La densidad aparente total promediada a lo largo del núcleo y la zona marginal se encuentra, a este respecto, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845, de 150 a 1100 g/l, preferentemente de 200 a 1000 g/l y en particular de 500 a 950 g/l.

10 Los poliisocianatos (a) comprenden los isocianatos (constituyente a-1) di- o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos por el estado de la técnica así como mezclas discrecionales de los mismos. Son ejemplos 4,4'-difenilmetanodiiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiiisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares de difenilmetanodiiisocianatos (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI), 2,4- o 2,6-toluidiendiisocianato (TDI) o mezclas de los isocianatos mencionados.

15 Preferentemente se usa 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferentemente puede contener del 0 al 20 % en peso de 2,4' MDI y cantidades reducidas hasta aproximadamente el 10 % en peso de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. Se pueden emplear también cantidades reducidas de polifenileno polimetileno poliisocianato (MDI polimérico). La cantidad total de estos poliisocianatos de alta funcionalidad no debería superar el 5 % en peso del isocianato empleado.

20 El componente de poliisocianato (a) se emplea preferentemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles al hacerse reaccionar los poliisocianatos (a-1), que se han descrito anteriormente, por ejemplo, a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (a-2), hasta dar el prepolímero. Preferentemente, para la preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención se usa 4,4'-MDI junto con MDI modificado con ureitonina y polioles disponibles en el mercado a base de poliésteres, por ejemplo, partiendo de ácido adípico, poliéteres, por ejemplo, partiendo de óxido de etileno y/u óxido de propileno o politetrahidrofurano (PTHF), o policarbonatos tales como se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea 07101407.0.

25 Los polioles (a-2) son conocidos por el experto y están descritos, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, tomo 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1.

30 Los prepolímeros a base de éter se obtienen preferentemente mediante reacción de poliisocianatos (a-1), de forma particularmente preferente 4,4'-MDI, con polioxipropileno- y/o polioxipropileno-polioxietileno polioles de 2- a 3- funcionales. La mayoría de las veces, su preparación se produce mediante la adición catalizada de forma básica, conocida en general, de óxido de propileno en solitario, mezclado con óxido de etileno o por bloques a sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular con funcionalidad OH. Como sustancias iniciadoras sirven, por ejemplo, agua, etilenglicoles o propilenglicoles o glicerol o trimetilolpropano. Además, también se pueden emplear como catalizadores compuestos de cianuro de multimetalo, los denominados catalizadores de DMC. Además, se pueden emplear como catalizadores de ácidos de Lewis, tales como trifluoruro de boro. Preferentemente, como componente (a-2) se usa poliéter tal como se describe más adelante en b).

35 En el caso del uso de mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno se emplea el óxido de etileno preferentemente en una cantidad del 10-50 % en peso en relación con la cantidad total de óxido de alquileo. La incorporación de los óxidos de alquileo se puede realizar en este caso por bloques o como mezcla estadística. Es particularmente preferente la incorporación de un bloque terminal de óxido de etileno ("capuchón de OE"), para aumentar el contenido de grupos terminales OH primarios más reactivos. El peso molecular promedio en número de los polioles (a-2) se encuentra, preferentemente, entre 400 y 4500 g/mol.

40 Dado el caso, se añaden a los polioles mencionados prolongadores de cadenas o reticulantes habituales en la preparación de los prepolímeros de isocianato. Tales sustancias están descritas a continuación en e). De forma particularmente preferente, se emplean como prolongadores de cadena o reticulantes dipropilenglicol o tripropilenglicol.

45 Los compuestos de mayor peso molecular b) con grupos reactivos frente a grupos isocianato tienen un peso molecular de más de 400 g/mol, preferentemente, el peso molecular es mayor de 550 g/mol y pueden ser, por ejemplo, poliéteres, poliésteres o policarbonatos, siendo la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular por grupos reactivos frente a grupos isocianato menor de 2,5.

Los polieteroles se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con hidróxidos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 3 átomos de hidrogeno reactivos frente a grupos isocianato o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son óxidos de alquileo adecuados, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y, preferentemente, óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Además, también se pueden emplear como catalizadores compuesto de cianuro multimetal como los denominados catalizadores de DMC. Los óxidos de alquileo se pueden usar en solitario, de forma alterna unos tras otros o como mezclas. Se prefieren mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, empleándose el óxido de etileno en cantidades del 10 al 50 % como bloque terminal de óxido de etileno ("capuchón de OE"), de tal manera que los polioles producidos presentan en más del 70 % grupos terminales OH primarios.

Como molécula iniciadora se consideran agua y alcoholes di- y trihidroxílicos, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerol o trimetilolpropano, preferentemente etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y 1,4-butanodiol.

Los polieterpolioles, preferentemente polioxipropilen-polioxietilen-polioles, poseen una funcionalidad media de 1,7 a 4, de forma particularmente preferente de 1,8 a 3 y en particular de 1,9 a 2,5 y pesos moleculares de 1000 a 12 000, preferentemente de 1400 a 8000 g/mol y de forma particularmente preferente de 1700 a 6000 g/mol. En particular, se emplean como polieterpolioles aquellos que se han preparado mediante catálisis por DMC partiendo de un iniciador difuncional.

Como polieterpolioles se emplea asimismo preferentemente politetrahidrofurano. A este respecto, la funcionalidad asciende habitualmente de 1,8 a 3, preferentemente de 1,9 a 2,5 y de forma particularmente preferente a aproximadamente 2 y el peso molecular promedio en número habitualmente de 500 a 4000 g/mol, preferentemente de 750 a 3000 g/mol, de forma particularmente preferente de 800 a 2500 g/mol y en particular de aproximadamente 2000 g/mol.

Los poliesterpolioles se pueden preparar, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, alcoholes polihidroxílicos, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se consideran, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar a este respecto tanto en solitario como en una mezcla unos con otros. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico tales como, por ejemplo, éster de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferentemente, se usan mezclas de ácido dicarboxílico de ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidades de, por ejemplo, 20 a 35: 35 a 50: 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes di- y polihidroxílicos, en particular, dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Se usan preferentemente etanodiol, dietilenglicol 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además, se pueden emplear también poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxycaproico.

Para la preparación de los poliesterpolioles se pueden policondensar los ácidos y/o derivados policarboxílicos orgánicos, por ejemplo, aromáticos y preferentemente alifáticos, y alcoholes polihidroxílicos sin catalizador o, preferentemente, en presencia de catalizadores de esterificación, de forma apropiada en una atmósfera de gas inerte, tal como, por ejemplo, de nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros en la masa fundida a temperaturas de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C, dado el caso, a presión reducida hasta el límite de acidez deseada que preferentemente es menor de 10, de forma particularmente preferente menor de 2. Según una forma de realización preferente, como mezcla de esterificación se policondensa a las temperaturas que se han mencionado anteriormente hasta un índice de acidez de 80 a 30, preferentemente de 40 a 30, a presión normal y a continuación a una presión menor de 500 mbar, preferentemente de 50 a 150 mbar. Como catalizadores de esterificación se consideran, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. Sin embargo, la policondensación se puede llevar a cabo también en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la preparación de los poliesterpolioles se policondensan los ácidos y/o derivados policarboxílicos orgánicos y alcoholes polihidroxílicos ventajosamente en una relación molar de 1: 1 a 1,8, preferentemente de 1: 1,05 a 1,2.

Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferentemente una funcionalidad de 1,8 a 4, de forma particularmente preferente de 1,9 a 3 y en particular de 2,0 a 2,5 y un peso molecular de 480 a 5000, preferentemente de 1000 a 4500 g/mol y en particular de 1600 a 4500.

Preferentemente, como compuesto de mayor peso molecular b) se emplean mezclas que contienen polieteroles y poliesteroles.

A este respecto, es esencial para la invención que la funcionalidad promediada de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato sea menor de 2,5. Preferentemente, la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato es menor de 2,2. A este respecto, la parte de compuestos de mayor peso molecular con exactamente dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, los denominados dioles, en relación con el peso total de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato b) es mayor del 50 % en peso, de forma particularmente preferente mayor del 80 % en peso y en particular del 100 % en peso.

Las partículas sólidas c) presentan un diámetro de partícula medio de 0,001 a 50 μm , preferentemente de 0,01 a 50 μm , de forma particularmente preferente de 0,1 a 10 μm . A este respecto, la distribución del tamaño de partícula puede ser monomodal o bi- o multimodal.

Como partículas sólidas se pueden emplear, por ejemplo, sólidos orgánicos que están presentes de forma dispersa, tales como sólidos en polieteroles poliméricos, dispersiones de poliurea, dispersiones epoxídicas y polioles de poliadición de poliisocianato. Tales dispersiones y su preparación están descritos, por ejemplo, en "Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Ltd., 2005. ISBN: 185957-491-2".

Las partículas sólidas presentan al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y se encuentran dispersadas en al menos uno de los compuestos de mayor peso molecular b). Si se trata en el caso del agente dispersante de polieterol o poliesterol en el que están presentes como fase dispersa partículas sólidas de polímeros polimerizados por radicales, esta dispersión se denomina también poliol polimérico.

En el marco de la invención, se prefiere particularmente el empleo de polioles poliméricos. A este respecto, también se puede prescindir de la adición de compuestos de mayor peso molecular adicionales con grupos reactivos frente a isocianato b) aparte del agente dispersante.

En general, los polioles poliméricos son conocidos y están disponibles en el mercado. Los polioles poliméricos se preparan mediante polimerización por radicales de los monómeros, preferentemente acrilonitrilo, estireno así como, dado el caso, otros monómeros, de un macrómero y, dado el caso, de un moderador mediante el empleo de un iniciador de radical, la mayoría de las veces compuestos azoicos o peroxídicos en un polieterol o poliesterol como fase continua. El polieterol o el poliesterol que representa la fase continua y, por tanto, el agente dispersante, también se denomina frecuentemente poliol portador. Son ilustrativos de la preparación de polioles poliméricos en este caso los documentos de patente US 4568705, US 5830944, EP 163188, EP 365986, EP 439755, EP 664306, EP 622384, EP 894812 y WO 00/59971.

Habitualmente, se trata de una polimerización *in situ* de acrilonitrilo, estireno o preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo, en una relación en peso de 90:10 a 10:90, preferentemente de 70:30 a 30:70.

Como polioles portadores se consideran todos los polioles descritos en b). Los macrómeros, denominados también estabilizantes, son polieteroles lineales o ramificados con pesos moleculares ≥ 1000 g/mol, que contienen al menos un grupo etilénicamente insaturado reactivo terminal. El grupo etilénicamente insaturado se puede añadir a través de una reacción con ácidos carboxílicos tales como ácido acrílico, halogenuros de ácido carboxílico tales como cloruro de ácido acrílico, anhídridos de ácido carboxílico, tales como anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato, epóxidos etilénicamente insaturados tales como 1-vinilciclohexen-3,4-epóxido, monóxido de 1-butadieno, vinilglicidiléter, metacrilato de glicidilo y alilglicidiléter así como derivados de isocianato, tales como 3-isopropenil-1,1-dimetil-bencil-isocianato, metacrilato de isocianato-etilo a un poliol ya existente. Otra vía es la preparación de un poliol mediante alcoxidación de óxido de propileno y óxido de etileno mediante el uso de moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo y una insaturación etilénica. Están descritos ejemplos de tales macrómeros en los documentos US 4390645, US 5364906, EP 0461800, US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 y US 6013731.

Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros en la cadena del polímero. Por ello se forman copolímeros con bloques de poliéter y poliacrilonitrilo-estireno que en la interfaz de fase continua y fase dispersada actúan como mediador de fase y reprimen la aglomeración de las partículas de poliol polimérico. La parte de los macrómeros puede ascender a más del 90 % en peso y habitualmente asciende del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 1 a 40 % en peso y de forma particularmente preferente del 1 al 15 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de los monómeros empleados para la preparación del poliol polimérico.

Para la preparación de polioles poliméricos se emplean habitualmente moderadores, denominados también agentes de transferencia de cadena. Los moderadores reducen gracias a la transferencia de cadena del radical en crecimiento el peso molecular de los copolímeros en formación, por lo que se reduce la reticulación entre las

moléculas del polímero, lo que influye en la viscosidad y la estabilidad de dispersión así como en la capacidad de filtración de los polioles poliméricos. La parte de los moderadores asciende habitualmente del 0,5 al 25 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros empleados para la preparación del poliol polimérico. Son moderadores que se emplean habitualmente para la preparación de polioles poliméricos alcoholes tales como

5 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, toluenos, mercaptanos, tales como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, tioglicolatos de 2-etilhexilo, tioglicolatos de metilo, ciclohexil-mercaptopano así como compuestos de enoléter, morfolinas y α -(benzoiloxi)estireno. Preferentemente, se usa alquilmercaptopano.

Para iniciar la polimerización por radicales se emplean habitualmente compuestos peroxídicos o azoicos, tales como

10 peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-amilo, peróxido de di-t-butilo, carbonato de peróxido de diisopropilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, perneo-decanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, percrotonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peroxi-1-metilpropanoato de t-butilo, peroxi-e-etilpentanoato de t-butilo, peroxioctanoato de t-butilo y perftalato de di-t-butilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dimetil-2,2'-azobisiso-butirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN),

15 1,1'-azobis(1-ciclohexano-carbonitrilo). La parte de los iniciadores asciende habitualmente del 0,1 al 6 % en peso, en relación con el peso total de los monómeros empleados para la preparación del poliol polimérico.

La polimerización por radicales para la preparación de los polioles poliméricos se lleva a cabo a causa de la velocidad de reacción de los monómeros así como la semivida de los iniciadores habitualmente a temperaturas de

20 70 a 150 °C y una presión de hasta 20 bar. Las condiciones de reacción preferentes para la preparación de polioles poliméricos son temperaturas de 80 a 140 °C a una presión de presión atmosférica de hasta 15 bar.

Los polioles poliméricos se preparan en un procedimiento continuo con empleo de reactores de agitación con alimentación y descarga continua, cascadas de reactores de agitación, reactores tubulares y reactores de bucle con alimentación y descarga continua o en procedimientos discontinuos mediante un reactor discontinuo o un reactor semidiscontinuo.

La reacción para la preparación de los polioles poliméricos también se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente inerte. Como disolvente inerte se pueden emplear, por ejemplo: benceno, tolueno, xileno, acetonitrilo, hexano, heptano, dioxano, acetato de etilo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, etc. Se prefieren benceno, xileno y tolueno.

Preferentemente, para la preparación del poliol polimérico se usa un polieterpoliol difuncional con grupos OH sobre todo primarios y un peso molecular promedio en número de 1000 a 12 000 g/mol, preferentemente de 1400 a 8000 g/mol, de forma particularmente preferente de 1700 a 6000 g/mol, como poliol portador.

En una forma de realización particularmente preferente, para la preparación del poliol polimérico se emplea politetrahidrofurano (PTHF), habitualmente con un peso molecular promedio en número de 500 a 4000 g/mol, preferentemente de 750 a 3000 g/mol, preferentemente de 800 a 2500 g/mol, en particular de aproximadamente

35 2000 g/mol como poliol portador.

Son monómeros etilénicamente insaturados adecuados para la preparación de la parte de sólido del poliol polimérico, por ejemplo, butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,7-octadieno, estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, fenilestireno, ciclohexilestireno, bencilestireno y derivados similares; estirenos sustituidos tales como

40 cianoestireno, nitroestireno, N,N-dimetilaminoestireno, acetoxiestireno, 4-vinilbenzoato de metilo, fenoxiestireno, fenilóxido de p-vinilo y derivados similares; acrilatos y acrilatos sustituidos tales como acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato, 2-hidroxietilacrilato, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de benicilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de octilo, metacrilonitrilo, etil-alfa-etoxiacrilato, metil-alfaacetaminoacrilato, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dibencilacrilamida, N-butilacrilamida, metacrilatoilformamida y derivados similares; éster de vinilo, éter de vinilo, vinilcetonas, etc., tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de isopropenilo, formiato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, metoxiacetato de vinilo, benzoato de vinilo, viniltolueno, vinilnaftaleno, metiléter de vinilo, propiléter de vinilo, butiléter de vinilo, 2-etilhexiléter de vinilo, feniléter de vinilo, 2-metoxietiléter de vinilo, metoxibutadieno, 2-butoxiéter de vinilo, 2,4-dihidro-1,2-pirano, 2-butoxi-2'-viniloxidietiléter, vinilmetilcetona, viniletilcetona, vinilfenicetona, viniletilsulfona, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, vinilimidazol, divinilsulfóxido, divinilsulfona, sulfonato de vinilo de sodio, sulfonato de metilvinilo, N-vinilpirrol, fosfonato de vinilo y derivados similares; fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, ácido maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido itacónico, monometilitaconato, t-butilaminoetilmetacrilato, metacrilato de dimetilaminoetilo, glicidilacrilato, alcohol alílico, glicolmonoéster de ácido itacónico, vinilpiridina y derivados similares. Son monómeros

55 etilénicamente insaturados preferentes estireno, acrilonitrilo, acrilatos y acrilamidas.

En una forma de realización preferente, se usan como monómeros etilénicamente insaturados acrilonitrilo, estireno, en particular estireno y acrilonitrilo en una relación entre 1:3 a 3:1. Preferentemente, se añade además para la

polimerización un macrómero. Dado el caso, se lleva a cabo la polimerización además con empleo de un moderador y con empleo de un iniciador de radical.

- 5 En una forma de realización preferente, la parte de sólidos contiene acrilonitrilo, estireno y macrómero, ascendiendo la parte de acrilonitrilo del 10 al 75 % en peso y preferentemente del 25 al 35 % en peso, la parte de estireno del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 55 al 70 % en peso, y la parte de macrómero del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 6 % en peso en relación con el peso total de la parte de sólidos del poliol polimérico.

En una forma de realización preferente, el poliol polimérico presenta una parte de sólidos del 25 al 90 % en peso, de forma particularmente preferente del 30 al 60 y en particular del 35 al 55 % en peso, en relación con el peso total del poliol polimérico.

- 10 El contenido de sólidos de polioles poliméricos se calcula a partir de la relación porcentual de los monómeros empleados y del macrómero a los polioles portadores empleados y se determina en el poliol polimérico terminado habitualmente de forma gravimétrica a partir de la relación porcentual de la masa de sólido a la masa total del poliol polimérico.

- 15 El contenido de sólidos en relación con el peso total de los componentes a) a f) asciende al menos al 15 % en peso. Preferentemente, el contenido de sólidos asciende del 20 al 80, de forma particularmente preferente del 25 al 60 % en peso, en cada caso en relación con el peso total de los componentes a) a f). A este respecto, también se pueden emplear mezclas de diferentes partículas sólidas c).

- Además, en la preparación de los materiales celulares de poliuretano están presentes agentes expansores d). Estos agentes expansores contienen, dado el caso, agua. Como agentes expansores d) se pueden emplear, aparte de agua, también adicionalmente compuestos conocidos en general de efecto químico y/o físico. Por agentes expansores químicos se entienden compuestos que, mediante reacción con isocianato, forman productos gaseosos tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por agentes expansores físicos se entienden compuestos que en las sustancias de partida de la preparación de poliuretano están disueltos o emulsionados y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto, se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos tales como, por ejemplo, alcanos perfluorados, tales como perfluorohexano, hidrofluoroclorocarburos y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo, hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono o hidrofluorocarburos tales como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. En una forma de realización preferente, se emplea como agente expansor una mezcla que contiene al menos uno de estos agentes expansores y agua, en particular agua como único agente expansor. En caso de que no se emplee agua como agente expansor, se usan preferentemente en exclusiva agentes expansores físicos.
- 20
- 25
- 30

El contenido de agua asciende, en una forma de realización preferente, del 0,025 al 3 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso, en particular del 0,15 al 1 % en peso, en relación con el peso total de los componentes a) a g).

- 35 En una forma de realización preferente adicional, se añaden a la mezcla se reacción como agente expansor adicional microbolas huecas que contienen agente expansor físico. Las microbolas huecas también se pueden emplear en una mezcla con los agentes expansores químicos y/o agentes expansores físicos adicionales que se han mencionado anteriormente.

- Las microbolas huecas están compuestas, habitualmente, de una envoltura de polímero termoplástico y en el núcleo están rellenas con una sustancia líquida de bajo punto de ebullición a base de alcanos. La preparación de tales microbolas huecas está descrita, por ejemplo, en el documento US 3 615 972. En general, las microbolas huecas presentan un diámetro de 5 a 50 µm. Se pueden obtener ejemplos de microbolas huecas adecuadas con el nombre comercial Expancell® de la empresa Akzo Nobel.
- 40

Las microbolas huecas se añaden en general en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, en relación con el peso total de los componentes b), c) y d).

- 45 Como prolongadores de cadena y/o reticulantes e) se emplean sustancias con un peso molecular de menos de 400 g/mol, de forma particularmente preferente de 60 a 350 g/mol, presentando los prolongadores de cadena 2 grupos reactivos frente a isocianatos y los reticulantes 3 grupos reactivos frente a isocianato. Los mismos se pueden emplear en solitario o preferentemente en forma de mezclas. Preferentemente, se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares menores de 400, de forma particularmente preferente de 60 a 300 y en particular de 60 a 150. Se consideran, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con 2 a 14, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerol y trimetilolpropano, y poli (óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/o 1,2-propileno y los dioles y/o trioles
- 50

que se han mencionado anteriormente como moléculas iniciadoras. De forma particularmente preferente, se emplean como prolongadores de cadena y/o reticulantes (e) monoetilenglicol, 1,4-butanodiol y/o glicerol y sus derivados etoxilados.

- 5 Siempre que se apliquen prolongadores de cadena es esencial para la invención que los mismos se empleen en cantidades menores del 4 % en peso de prolongador de cadena y reticulante e), en relación con el peso total de los componentes a) a f).

10 Como catalizadores f) para la preparación de los materiales celulares de poliuretano se usan preferentemente compuestos que aceleran en gran medida la reacción de los compuestos que contienen grupos hidroxilo del componente b) y, dado el caso, d) con los poliisocianatos a). A modo de ejemplo, se mencionan amidinas tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetra-hidropirimidina, aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Asimismo se consideran compuestos orgánicos de metal, preferentemente compuestos orgánicos de estaño tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquil estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Además, se pueden emplear también catalizadores basados en titanio y zinc, tales como bis (etilacetoacetato)diisopropóxido de titanio (IV), diisopropóxido-bis(2,4-pentano-dionato) de titanio (IV), triisopropóxido(2,4-pentandionato) de titanio (IV), etoxibis(pentano-2,4-dionato-0,0')(propan-2-olato)titanio, acetilacetato de óxido de titanio (IV), butóxido-isopropóxido de bis(diacetilacetato) de titanio (IV), etóxido-isopropóxido de bis(diacetilacetato) de titanio (IV) y carboxilatos saturados o insaturados, alifáticos o alicíclicos así como aromáticos de zinc, tales como naftenato de (II), decanoato de zinc (II), butirato de zinc (II), tales como 4-ciclohexil-butirato de zinc (II), neodecanoato de zinc (II), isobutirato de zinc (II), benzoato de zinc (II), así como bis-2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zinc (II) y p-toluenosulfonato de zinc (II). De forma particularmente preferente, se pueden emplear octoato de zinc (II) y 2-etilhexanoato de zinc (II). A este respecto, se emplean catalizadores basados en titanio y zinc preferentemente en combinación entre sí. Tales combinaciones están descritas, por ejemplo, en el documento EP 1736489. Los compuestos de metal orgánicos se pueden emplear en solitario o preferentemente en combinación con aminas muy básicas. En caso de que el componente b) sea un éster, se emplean preferentemente en exclusiva catalizadores de amina.

- 35 Preferentemente, se usa del 0,001 al 5 % en peso, en particular del 0,05 al 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizadores en relación con el peso del componente b).

A la mezcla de reacción para la preparación de las espumas de poliuretano se pueden añadir, dado el caso, también coadyuvantes y/o aditivos (g). Se mencionan, por ejemplo, sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, agentes de desmoldeo, cargas, colorantes, pigmentos, protectores frente a hidrólisis, sustancias que absorben el olor, fragancias y sustancias de efecto fungistático y/o bacteriostático.

- 40 Como sustancias con actividad superficial se consideran, por ejemplo, compuestos que sirven para respaldar la homogeneización de las sustancias de partida y, dado el caso, también son adecuadas para regular la estructura celular. Se mencionan, por ejemplo, emulsionantes, tales como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina acidificada con aceite, dietanolamina acidificada con ácido esteárico, dietanolamina acidificada con ricinol, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales de metal alcalino o amonio de ácido duodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoléico; estabilizantes de espuma tales como polímeros mixtos de siloxano-oxialquileño y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados como aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ácido ricinoléico, aceite de ricino sulfatado y aceite de cacahuete, y reguladores de celda tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante, la estructura celular y/o la estabilización de la espuma, son adecuadas además acrilatos oligoméricos con restos polioxialquileño y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial se emplean habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso en relación con 100 partes en peso del componente (b).

- 55 Como agentes de desmoldeo adecuados se mencionan, a modo de 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 al menos 8 átomos de C y aminas terciarias así como en particular agentes de desmoldeo internos, como ésteres y/o amidas de ácidos carboxílicos preparadas mediante esterificación o amidación de una mezcla de ácido montánico y al menos un ácido carboxílico alifático con al menos 10 átomos de C con alcanolaminas al menos difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, tales como se desvelan, por ejemplo, en el documento EP 153 639, mezclas de

aminas orgánicas, sales de metal del ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tal como se desvela, por ejemplo, en el documento DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto de imino, la sal de metal de un ácido carboxílico y, dado el caso, un ácido carboxílico tal como se desvela, por ejemplo, en el documento US 4 764 537.

- 5 Como cargas se pueden añadir adicionalmente a las partículas de sólido descritas en c) en particular cargas de acción de refuerzo con un tamaño de partícula de más de 50 µm. A este respecto, se trata de las cargas orgánicas e inorgánicas habituales en sí conocidas, agentes de refuerzo, espesantes, agentes de recubrimiento, etc. En particular, se mencionan a modo de ejemplo: cargas inorgánicas tales como minerales silicáticos, por ejemplo, filosilicatos tales como antigorita, bentonita, serpentina, hornblendas, anfíboles, crisotila, carbonatos de calcio y talco, óxidos de metal tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro, sales de metal tales como creta y barita y pigmentos inorgánicos tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc así como vidrio entre otros. Preferentemente, se usan caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales en forma de fibras naturales sintéticos tales como wolastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud que, dado el caso, pueden estar aprestadas. Como cargas orgánicas se consideraron, por ejemplo: negro de humo, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliácridonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres de ácido dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

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

- A este respecto, la preparación del poliuretano de acuerdo con la invención se realiza mediante mezcla de a) poliisocianatos, b) compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato, c) partículas sólidas, d) dado el caso, prolongadores de cadena y/o reticulares, e) dado el caso, agentes expansores, f) dado el caso, catalizador y g) dado el caso, otros aditivos, hasta dar una mezcla de reacción y dejando terminar de reaccionar la mezcla de reacción, siendo la parte de prolongador de cadena menor del 6 % en peso, en relación con el peso total de los componentes a) a f), siendo el contenido de partículas sólidas mayor del 15 % en peso, en relación con el peso total de los componentes a) a f) y siendo la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato menor de 2,5. Como componentes a) a f) se emplean a este respecto preferentemente los componentes a) a f) que se han descrito anteriormente. Los mismos se mezclan entre sí para la preparación del poliuretano espumado de acuerdo con la invención en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO del poliisocianato a) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes b), c), d) y e) asciende de 1: 0,8 a 1: 1,25, preferentemente de 1: 0,9 a 1: 1,15. En el marco de la invención, se denomina mezcla de reacción la mezcla de los componentes a) a g) con rendimientos de la reacción menores del 90 %, en relación con los grupos isocianato.

- Los poliuretanos espumados de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente según el procedimiento de una sola etapa con ayuda de la técnica de baja presión o alta presión. Para la preparación de materiales celulares integrales de acuerdo con la invención se mezclan los componentes de partida a) a g) preferentemente a una temperatura de 15 a 90 °C, de forma particularmente preferente de 25 a 55 °C y la mezcla de reacción se introduce, dado el caso, a presión elevada en la herramienta de moldeo cerrada. La mezcla se puede llevar a cabo mecánicamente mediante un agitador o un tornillo sinfín de agitación o a alta presión en el denominado procedimiento de inyección a contracorriente. La temperatura de la herramienta de moldeo asciende de forma apropiada de 20 a 160 °C, preferentemente de 30 a 120 °C, de forma particularmente preferente de 30 a 60 °C.

- La cantidad de la mezcla de reacción introducida en la herramienta de moldeo se mide de tal manera que los cuerpos conformados obtenidos de materiales celulares integrales presentan una densidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845 de 150 a 1100 g/l, preferentemente de 200 a 1000 g/l y en particular de 500 a 950 g/l. Los grados de compactación para la fabricación de cuerpos conformados con zona marginal compactada y núcleo celular se encuentran en el intervalo de 1,1 a 8,5, preferentemente de 2,1 a 7,0.

- Los poliuretanos espumosos de acuerdo con la invención se caracterizan por una háptica agradable, una propiedad antideslizante muy buena en seco y con humedad y por excelentes propiedades de fatiga a la flexión. Por tanto, los poliuretanos espumados de acuerdo con la invención son adecuados como suelas de zapato, por ejemplo, para zapatos de calle, zapatos deportivos, sandalias y botas, pero también en el ámbito del equipamiento interior de automóviles tales como volantes, respaldos para la cabeza o botones interruptores o asientos de motocicletas y como elemento de resorte.

- A continuación se aclara la invención en el contexto de ejemplos:

Materiales de partida

poliol 1:	polieterpoliol iniciado con propilenglicol con número de OH de 29 y grupos OH sobre todo primarios (composición 80 % de óxido de propileno, 20 % de óxido de etileno)
poliol 2:	polieterpoliol iniciado con glicerol con número de OH de 27 y grupos OH sobre todo primarios (composición 80 % de óxido de propileno, 20 % de óxido de etileno)
poliol 3:	polieterpoliol iniciado con glicerol con número de OH de 35 y grupos OH sobre todo primarios (composición 85 % de óxido de propileno, 15 % de óxido de etileno)
poliol 4:	polieterol polimérico (partículas de estireno/acrilonitrilo) a base de poliol 3 con número de OH de 20 y un contenido de sólidos en cuanto al peso del 45 %.
poliol 5:	polieterpoliol iniciado con dipropilenglicol con número de OH de 63 y grupos OH sobre todo primarios (composición 70 % de óxido de propileno, 30 % de óxido de etileno)
poliol 6:	polieterol polimérico (partículas de estireno/acrilonitrilo) a base de poliol 5 con número de OH de 36 y un contenido de sólidos en cuanto al peso del 37 %.
poliol 7:	polieterol polimérico (partículas de estireno/acrilonitrilo) a base de poliol 5 con número de OH de 36 y un contenido de sólidos en cuanto al peso del 37 %, estando esterificado el macrómero de poliol.
poliol 8:	polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y metaisopropenilbencilisocianato con número de OH: 20, polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y metaisopropenilbencilisocianato con número de OH menor de 1 que se ha preparado a partir de poliol 5 mediante esterificación con ácido acético.
poliol 9:	
catalizador 1:	triethylendiamina
catalizador 2:	bis-(2-dimetilaminoetil)éter (Niax A1)
catalizador 3:	Formrez UL28
catalizador 4:	bis-(dimetilaminopropil)metilamina (Policat 77)
prolongador de cadena 1:	monoetilenglicol
prolongador de cadena 2:	1,4-butanodiol
reticulante:	glicerol etoxilado
reticulante 2:	glicerol
agente protector frente a la abrasión:	Luwax AF 31
estabilizante de espuma	DC 193® de la empresa Dow Corning, basado en siliconas
agente expansor	agua
isocianato 1:	prepolímero (50 partes en peso de 4,4' diisocianatodifenilmetano (MDI puros), 2 partes en peso de MDI puro modificado con uretonimina, 46 partes en peso de un polioxipropileneterol iniciado con propilenglicol lineal (número de OH 55 mg KOH/mg), 2 partes en peso de tripropilenglicol

isocianato 2:

Prepolímero (40 partes en peso de 4,4' diisocianatodifenilmetano (MDI puro), 6 partes en peso de MDI puro modificado con uretonimina, 54 partes en peso de un polioxipropileneterol iniciado con propilenglicol lineal (número de OH 29 mg KOH/mg)

Instrucción de síntesis general para polieteroles poliméricos:

La preparación de los polieteroles poliméricos con una distribución del tamaño de partícula monomodal o bimodal se realizó en un matraz de vidrio de 4 litros, con un mecanismo de agitación monoetápico, refrigerador de reflujo aplicado y camisa calefactora eléctrica. Antes del comienzo de la reacción, se carga el reactor con una mezcla de poliol portador, en el caso de polieteroles poliméricos bimodales adicionalmente semilla y una parte del macrómero, se lava con nitrógeno y se calienta a la temperatura de síntesis de 125 °C. La cantidad remanente de macrómero se añade mediante dosificación durante la síntesis. La parte restante de la mezcla de reacción compuesta de poliol portador adicional, iniciador, los monómeros, se dispuso en dos recipientes de dosificación. La síntesis de los polioles poliméricos se realizó traspasando las materias primas con una velocidad de dosificación constante a través de una mezcladora en línea estática al reactor. La duración de la dosificación para la mezcla de monómero.-moderador ascendió a 150 minutos mientras que se dosificó la mezcla de poliol-iniciador a lo largo de 165 minutos al reactor. Después de otros 10 minutos de tiempo de reacción posterior a 125 °C, se libera el producto a una temperatura de 135 °C al vacío (< 0,1 mbar) de los monómeros que no han reaccionado y de otros compuestos volátiles. El producto final se estabiliza con antioxidantes. La síntesis de cantidades modelo que son mayores de 5 kg se realizó en el reactor a presión con mecanismo de agitación bi-etápico y serpentines de refrigeración. Para la retirada de los monómeros se puede traspasar el producto a otro recipiente.

Ejemplos:

De acuerdo con la siguiente lista y la composición indicada se prepararon los polieteroles poliméricos poliol 4, poliol 6 y poliol:

poliol 4	polieterol polimérico en poliol 3 semilla: polieterol polimérico en poliol 3 (8 % en peso en relación con la cantidad total) sólido: poli-(acrilonitrilo-co-estireno) contenido en sólidos: 45 % en peso en relación con la masa total de la dispersión número de OH: 20 mg KOH/g viscosidad: 4800 mPas a 25 °C poliol portador: poliol 3 iniciador radicalico: iniciador azoico (1 % en peso en relación con la cantidad de monómeros) moderador: n-dodecanotiol (1 % en peso en relación con la cantidad de monómeros) macrómero: poliol 8 (7 % en peso en relación con la cantidad de monómeros)
poliol 6	polieterol polimérico en poliol 5 sólido: poli-(acrilonitrilo-co-estireno) contenido de sólidos: 37 % en peso en relación con la masa total de la dispersión número de OH: 36 mg KOH/g viscosidad: 1900 mPas a 25 °C poliol portador: poliol 5 iniciador radicalico: iniciador azoico (1 % en peso en relación con la cantidad de monómeros) moderador: n-dodecanotiol (1 % en peso en relación con la cantidad de monómeros) macrómero: poliol 8 (6 % en peso en relación con la cantidad de monómeros)
poliol 7	polieterol polimérico en poliol 5 sólido: poli-(acrilonitrilo-co-estireno) cantidad de sólidos: 37 % en peso en relación con la masa total de la dispersión número de OH: 36 mg KOH/g viscosidad: 1900 mPas a 25 °C poliol portador: poliol 5
iniciador radicalico:	iniciador azoico (1 % en peso en relación con la cantidad de monómeros)
moderador:	n-dodecanotiol (1 % en peso en relación con la cantidad de monómeros)
macrómero:	poliol 9 (6 % en peso en relación con la cantidad de monómeros)

De acuerdo con la composición indicada en la Tabla 1 se prepararon los componentes de poliol A1 a A5:

Tabla 1

	A1/comparación (partes en peso)	A2 (partes en peso)	A3/comparación (partes en peso)	A4 (partes en peso)	A5 (partes en peso)
poliol 1	30,00		71,65		
poliol 2	46,41				
poliol 3			14,70		
poliol 4	10,00				
poliol 6		47,66		47,40	94,75
poliol 7		47,66		47,40	
catalizador 1	0,92	0,40	0,96	0,74	
catalizador 2		0,16		0,16	0,16

	A1/comparación (partes en peso)	A2 (partes en peso)	A3/comparación (partes en peso)	A4 (partes en peso)	A5 (partes en peso)
catalizador 3	0,04	0,10	0,05	0,10	0,10
catalizador 4	0,33		0,40		
prolongador de cadena 1	2,5	2,45		2,51	2,80
prolongador de cadena 2	8,0		9,74		
reticulante 1					0,50
reticulante 2			0,50		
agente de protección frente la abrasión	1,00	0,93	1,00	1,00	1,00
estabilizante de espuma	0,30	0,34	0,60	0,36	0,36
agente expansor	0,47	0,23	0,40	0,25	0,32

Ensayos:

Mezcla de reacción 1:

- 5 Se mezclaron 100 partes en peso del componente de polioliol A1 (45 °C) y 93 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) con una máquina de zapatos de baja presión (EMB) y esta mezcla se puso en un molde de aluminio (200 x 200 x 10 mm) atemperado a 35 °C, se cerró el molde y la espuma integral de poliuretano preparada de este modo se desmoldeó después de 4 minutos.

Mezcla de reacción 2:

- 10 Se mezclaron 100 partes en peso del componente de polioliol A2 (45 °C) y 48 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) con una máquina de zapatos de baja presión (EMB) y esta mezcla se puso en un molde de aluminio (200 x 200 x 10 mm) atemperado a 30 °C, se cerró el molde y la espuma integral de poliuretano preparada de este modo se desmoldeó después de 4 minutos.

Mezcla de reacción 3:

- 15 Se mezclaron 100 partes en peso del componente de polioliol A3 (45 °C) y 107 partes en peso de isocianato 2 (40 °C) con una máquina de zapatos de baja presión (Gusbi) y esta mezcla se puso en un molde de aluminio (200 x 200 x 10 mm) atemperado a 35 °C, se cerró el molde y la espuma integral de poliuretano preparada de este modo se desmoldeó después de 4 minutos.

Mezcla de reacción 4:

- 20 Se mezclaron 100 partes en peso del componente de polioliol A4 (45 °C) y 48 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) con una máquina de zapatos de baja presión (Gusbi) y esta mezcla se puso en un molde de aluminio (200 x 200 x 10 mm) atemperado a 35 °C, se cerró el molde y la espuma integral de poliuretano preparada de este modo se desmoldeó después de 4 minutos.

Mezcla de reacción 5:

- 25 Se mezclaron 100 partes en peso del componente de polioliol A5 (45 °C) y 52 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) con una máquina de zapatos de baja presión (Gusbi) y esta mezcla se puso en un molde de aluminio (200 x 200 x 10 mm) atemperado a 35 °C, se cerró el molde y la espuma integral de poliuretano preparada de este modo se desmoldeó después de 4 minutos.

Se determinaron las propiedades mecánicas de las muestras preparadas después de 24 horas de almacenamiento de acuerdo con las normas DIN 53504, 53512 e ISO 34-1 y están enumeradas en la Tabla 2.

Tabla 2

	Mezcla de reacción 1	Mezcla de reacción 2	Mezcla de reacción 3	Mezcla de reacción 4	Mezcla de reacción 5
Densidad de moldeo (g/l)	760	760	650	640	660
Dureza (Shore A)	49	48	50	41	51
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	5,5	6,3	4,6	3,6	5,7
Alargamiento a la rotura (%)	473	416	571	314	393
Resistencia al desgarro adicional (N/mm)	6,2	6,1	5,7	5,9	7,7
Elasticidad de rebote (%)	51	46	-	46	42
Háptica	baja calidad, de tipo plástico	agradablemente sedoso	baja calidad, de tipo plástico	agradablemente sedoso	agradablemente sedoso
Propiedades de fatiga a la flexión (mm) después de 100 000 ciclos a TA	2,0	0,25	1,8	< 1,0	< 1,0
Propiedades de fatiga a la flexión (mm) después de 100 000 ciclos a -15 °C	-	-	2,6	< 1,0	1,2
Coefficiente de fricción	0,19	0,41	-	-	-

5 La Tabla 2 aclara que las placas de las mezclas de reacción 2 presentan propiedades de fatiga a la flexión mejoradas a temperatura ambiente y las placas de las mezclas de reacción 4 y 5, propiedades de fatiga a la flexión mejoradas a temperatura ambiente e incluso a -15 °C que las correspondientes referencias (1 y 3). También las propiedades hápticas de las placas de estas mezclas de reacción están valoradas de forma claramente más agradable y sedosa que las correspondientes referencias 1 y 3. Asimismo, se evidencia que los coeficientes de fricción (medida de la propiedad antideslizante en húmedo) de las placas de la mezcla de reacción 2 son mayores que los de la correspondiente referencia 1.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano espumado obtenible mediante mezcla de
 - a) poliisocianatos
 - b) compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato,
 - 5 c) partícula sólida que es un polímero polimerizado por radicales y está presente dispersado en b),
 - d) agente expansor,
 - e) dado el caso, prolongadores de cadena, reticulantes o mezclas de los mismos,
 - f) dado el caso, catalizador y
 - g) dado el caso, otros aditivos,
- 10 hasta dar una mezcla de reacción y dejando que la mezcla de reacción termine de reaccionar, caracterizado por que
 - la parte de prolongador de cadena es menor del 4 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f),
 - el contenido de partículas sólidas es mayor del 15 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f) y
- 15 - la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato es menor de 2,5.
2. Poliuretano espumado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la parte de diol de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato b) es mayor del 80 % en peso en relación con el peso total de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato b).
- 20 3. Poliuretano espumado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la parte de diol de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato b) es del 100 % en peso en relación con el peso total de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato b).
4. Poliuretano espumado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la parte de prolongador de cadena es menor del 3 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f).
- 25 5. Poliuretano espumado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la densidad aparente asciende a de 150 a 1100 g/l.
6. Material celular integral que contiene un poliuretano espumado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Uso de un material celular integral de acuerdo con la reivindicación 6 como suela de zapato.
8. Procedimiento para la preparación de un poliuretano espumado en el que se mezclan
- 30 a) poliisocianatos con
- b) compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato,
- c) partícula sólida que es un polímero polimerizado por radicales y está presente dispersado en b),
- d) agentes expansores,
- e) dado el caso, prolongadores de cadena, reticulantes o mezclas de los mismos,
- 35 f) dado el caso, catalizador y
- g) dado el caso, otros aditivos

hasta dar una mezcla de reacción y dejando que termine de reaccionar, en el que

- la parte de prolongador de cadena es menor del 4 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f),

5 - el contenido de partículas sólidas es mayor del 15 % en peso en relación con el peso total de los componentes a) a f) y

- la funcionalidad media de los compuestos de mayor peso molecular con grupos reactivos frente a grupos isocianato es menor de 2,5.