

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 859**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 9/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2013 PCT/EP2013/066613**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2013 E 13750672 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2882788**

54 Título: **Espuma de combinación**

30 Prioridad:

09.08.2012 EP 12179836

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

19.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK;
HARMS, MICHAEL y
VALLO, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 859 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

Espuma de combinación

5 La invención se refiere a una espuma de combinación que contiene una matriz de espuma de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico contenidas en la misma, a su uso y procedimiento para su producción.

10 Los poliuretanos se emplean hoy en día, debido a su amplio perfil de propiedades en un gran número de aplicaciones. En este sentido, pueden emplearse los poliuretanos tanto en forma compacta como en forma espumada, siendo posible un intervalo de densidad muy amplio desde compacto con una densidad mayor de $1,00 \text{ g/cm}^3$ hasta aproximadamente $0,01 \text{ g/cm}^3$ para cuerpos espumados. En este sentido, pueden estar presentes los poliuretanos por ejemplo en forma de durómeros, elastómeros, elastómeros termoplásticos (TPU), elastómeros microcelulares, materiales esponjados integrales, materiales esponjados blandos, materiales esponjados duros o materiales esponjados semiduros.

15 A través de la combinación de poliuretano con otros materiales también pueden producirse materiales compuestos, a través de los que se amplía aún más el campo de aplicación del material "poliuretano". De este modo es posible obtener, mediante la integración de partículas espumadas en una matriz de poliuretano, materiales híbridos con densidad reducida y propiedades especiales y/o reducir los costes de materiales.

20 El documento WO 2006/015440 da a conocer materiales híbridos a partir de una matriz de poliuretano y partículas de poliuretano espumadas contenidas en la misma, por ejemplo material de reciclaje. Desventajas de tales materiales compuestos de poliuretano y espuma de poliuretano reciclada son una mala adhesión entre las partículas de reciclaje espumadas y el material de la matriz. Adicionalmente, también las propiedades mecánicas de tales materiales requieren mejoras. Condicionado por el carácter de células abiertas de las espumas de reciclaje, absorben estas espumas una mayor cantidad de aglutinante.

25 El documento WO 2008/087078 da a conocer materiales híbridos, que contienen una matriz de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico contenidas en la misma. Las partículas espumadas de poliuretano termoplástico se basan en un poliésterpoliol con base de ácido adípico y butano-1,4-diol y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI). Otras partículas espumadas de poliuretano termoplástico se basan en politetrahidrofurano, butano-1,4-diol y 4,4'-MDI. La matriz de poliuretano se basa en poliéteroles con base de óxido de propileno/óxido de etileno en combinación con prepolímeros de isocianato con base de MDI y mezclas de poliéteroles con un contenido en NCO del 13,9%.

30 El documento WO 2012/065926 A1 describe un procedimiento para la producción de una suela de zapato, que incluye un material híbrido de una espuma de poliuretano como material de matriz, así como partículas espumadas de poliuretano termoplástico. En los ejemplos da a conocer el documento WO 2012/065926 A1 espumas de combinación, en las que se producen en primer lugar partículas espumadas termoplásticas a partir de un poliésterpoliol (ácido adípico/1,4-butanodiol), 1,4-butanodiol y 4,4'-MDI.

35 La adhesión entre la matriz de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico (TPU) no es lo suficientemente buena para todas las aplicaciones, de modo que las propiedades mecánicas de la espuma de matriz no son suficientes para todas las aplicaciones.

Es un objetivo de la presente invención, proporcionar una espuma de combinación, que muestre una adhesión mejorada entre el material de matriz y las partículas espumadas.

40 Preferiblemente deben mejorarse las propiedades mecánicas concón respecto a las de los materiales híbridos conocidos, por ejemplo con respecto a la elasticidad y la resistencia a la rotura.

45 El objetivo según la invención se soluciona a través de una espuma de combinación, que contiene una matriz de espuma de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico contenidas en la misma, en la que la matriz y las partículas en cada caso se componen de componentes de polioliol y componentes de poliisocianato, caracterizada porque al menos el 50% en peso del componente de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos y al menos el 50% en peso del componente de poliisocianato de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos, en la que la matriz es completamente notoria y las partículas espumadas contenidas en la matriz son al menos parcialmente de célula cerrada.

50 El objetivo se soluciona además a través del uso de esta espuma de combinación como suela de zapato, sillín de bicicleta, rellenos, en componentes de exterior e interior de automóviles, en pelotas y aparatos de deporte o como recubrimiento de fondo, en particular para áreas de deporte, pistas de atletismo, pistas de deporte, parques infantiles y aceras.

5 El objetivo se soluciona además a través de un procedimiento para la producción de tales espumas de combinación a través de la reacción de los componentes de polioliol y componentes de poliisocianato que conforman la matriz de espuma de poliuretano así como dado el caso agentes de extensión de cadena, agentes reticulantes, catalizadores, agentes propelentes, aditivos adicionales o mezclas de los mismos en presencia de las partículas espumantes o preferiblemente partículas espumadas de poliuretano termoplástico.

Los materiales, en los que se incluye un material esponjado en un material esponjado/material de matriz, se denominan en el marco de esta invención espumas de combinación.

10 Las espumas de poliuretano a efectos de la invención incluyen todos los productos de poliadiación de poliisocianato con forma de espuma conocidos, como materiales esponjados blandos, materiales esponjados duros o materiales esponjados integrales, así como espumas duras. Detalles adicionales de poliuretanos se encuentran en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición de 1993, capítulos 5 - 8 así como 10 - 12.

15 En el marco de la invención se entiende por materiales esponjados de poliuretano preferiblemente materiales esponjados según la norma DIN 7726. En este sentido, los materiales esponjados blandos de poliuretano según la invención presentan una fuerza de compresión al 10% de compresión o resistencia a la compresión según la norma DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de 15 kPa y menor, preferiblemente de 1 a 14 kPa y en particular de 4 a 14 kPa. Según la invención los materiales esponjados semiduros de poliuretano presentan preferiblemente una fuerza de compresión al 10% de compresión según la norma DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de más de 15 hasta menor de 80 kPa. Preferiblemente los materiales esponjados semiduros de poliuretano y materiales esponjados blandos de poliuretano según la invención cuentan con un carácter de células abiertas según la norma DIN ISO 4590 de más del 85%, de manera especialmente preferible mayor del 90%. Detalles adicionales de materiales esponjados blandos de poliuretano y materiales esponjados semiduros de poliuretano según la invención se encuentran en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición de 1993, capítulo 5.

25 Por materiales esponjados de poliuretano elastoméricos se entienden en el marco de esta invención preferiblemente materiales esponjados de poliuretano según la norma DIN 7726, que tras una deformación a corto plazo del 50% del grosor según la norma DIN 53 577 tras 10 minutos no presentan ninguna deformación permanente superior al 2% del grosor de partida. En este sentido, puede tratarse de un material esponjado semiduro de poliuretano o un material esponjado blando de poliuretano.

30 En el caso de materiales esponjados integrales de poliuretano se trata preferiblemente de materiales esponjados de poliuretano según la norma DIN 7726 con una zona marginal, que presentan, debido al procedimiento de conformación, una densidad más alta que el núcleo. En este sentido la densidad aparente total promediada por el núcleo y la zona marginal está preferiblemente por encima de 0,1 g/cm³. También en el caso de materiales esponjados integrales de poliuretano según la invención puede tratarse de materiales esponjados semiduros de poliuretano o materiales esponjados blandos de poliuretano. Detalles adicionales de materiales esponjados integrales de poliuretano según la invención se encuentran en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición de 1993, capítulo 7.

Se prefiere especialmente como material de matriz un material esponjado elástico o un material esponjado integral con una densidad de desde 0,8 hasta 0,1 g/cm³, en particular de desde 0,6 hasta 0,3 g/cm³.

40 En las espumas de combinación según la invención la matriz de espuma de poliuretano es completamente de célula abierta. Las partículas espumadas de poliuretano termoplástico contenidas en la matriz son al menos parcialmente de célula cerrada. La producción de esta espuma de combinación se consigue porque se produce la fracción de célula cerrada del material esponjado antes como espuma de partículas de célula cerrada expandida y en una segunda etapa se mezcla con una formulación muy similar o químicamente idéntica a la de las unidades estructurales, se extrae y se hace reaccionar. La segunda fracción de la espuma forma debido a los aditivos empleados preferiblemente una matriz de célula abierta, libre de contracciones y se une con las partículas de célula cerrada incorporadas anteriormente. Preferiblemente, la matriz y las partículas son de manera completamente predominante o casi idénticas químicamente, lo que da como resultado mejores propiedades mecánicas y una elasticidad más alta en densidades menores en promedio en comparación con las espumas de sistema o partículas puras así como frente a los materiales híbridos conocidos del documento WO 2008/087078. Al ser en gran medida iguales las formulaciones de base de las fracciones de célula abierta y célula cerrada, se obtiene como resultado una excelente adhesión de las fases entre sí, lo que aporta de manera decisiva a la alta categoría mecánica. Según la invención al menos el 50% en peso del componente de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos y al menos el 50% en peso del componente de poliisocianato de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos.

55 Para la determinación de las fracciones en peso análogas se procede como sigue:

5 Se determinan y se enumeran todos los componentes de polioliol de la matriz y de las partículas, en los que se determina el % en peso de los polioliolos individuales con respecto a la totalidad de polioliolos de la matriz o partícula correspondiente, que da como resultado el 100% en peso. Si se comparan ahora los polioliolos individuales y su fracción en peso para la matriz y las partículas, entonces deben estar contenidos al menos el 50% en peso de los polioliolos de la matriz también en las partículas y viceversa. Esto puede demostrarse mediante los ejemplos de la presente invención:

10 Tal como se representa en la tabla 1, están presentes en las espumas de combinación según la invención diferentes polioliolos (polioliol 1, polioliol 3, polioliol 4 y el agente de extensión de cadena KV), mientras que en las partículas de TPU (ETPU) están presentes el polioliol 1 y el agente de extensión de cadena KV. En relación a la suma de polioliolos (polioliolos 1 hasta 6 más agente de extensión de cadena) según el ejemplo 1 la fracción de polioliol 1 asciende al 68,8% y la fracción de agente de extensión de cadena al 7,5%. Para los ETPU la fracción de polioliol 1 asciende al 91,8% y la fracción de agente de extensión de cadena al 8,2%. Con ello el polioliol 1 (68,8%) y el agente de extensión de cadena (7,5%) según el ejemplo 1 son idénticos a los componentes correspondientes de los ETPU, es decir en total el 76,3% en peso.

15 En este sentido, en el presente documento se pone en contacto cada polioliol individualmente entre sí: si la fracción de agente de extensión de cadena KV en las ETPU fuera claramente más baja que en el ejemplo 1, entonces solo podría tomarse el valor más bajo de ambos valores como el que está presente en ambas formulaciones. En ejemplos escogidos las cantidades según el ejemplo 1 en cada caso están contenidas completamente en las cantidades según los ETPU, de modo que no es necesaria una diferenciación de este tipo.

20 Los cálculos correspondientes son válidos para las cantidades de componente de poliisocianato.

25 En el resultado indican los valores numéricos en % en peso el grado de coincidencia entre las unidades estructurales de la matriz y las partículas de TPU. Esta coincidencia es según la invención especialmente grande, de modo que se obtienen partículas y matrices químicamente muy similares, que muestran de manera correspondiente una buena adhesión entre sí. En comparación con esto se emplean según el documento WO 2008/087078 diferentes polioliolos en matriz y partículas de TPU. Por el contrario puede mejorarse de nuevo la adhesión según la invención.

Preferiblemente al menos el 60% en peso del componente de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos y al menos el 60% en peso del componente de poliisocianato de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos.

30 De manera especialmente preferible al menos el 65% en peso del componente de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos, y al menos el 85% en peso del componente de poliisocianato de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos.

En este sentido en la espuma de combinación están presentes la matriz y las partículas preferiblemente en una razón en peso en el intervalo de desde 0,1 hasta 10:1.

35 Según la invención, a través de la combinación de una espuma de partículas de célula cerrada con un componente casi idéntico químicamente, que se procesa como espuma de sistema y que muestra una excelente adhesión a la espuma de partículas, se obtiene un producto, que también a bajas densidades está libre de contracciones y en comparación con una espuma de sistema pura con la misma base muestra mejores propiedades mecánicas. La buena adhesión de la fase de células abiertas a la fase de células cerradas depende de la estructura química en su mayor parte idéntica.

40 Un motivo adicional para la alta categoría mecánica en densidades relativamente bajas, puede explicarse porque la espuma de combinación presenta una especie de pieza de tipo sándwich tridimensional.

45 En casos idealizados forma la espuma de partículas de TPU una carga de esferas de baja densidad, altamente elásticas, de célula cerrada. Los espacios de esta carga se llenan con una espuma de sistema que no se contrae, preferiblemente de alta densidad, que debido a su estructura química muestra una muy buena adhesión a las partículas de TPU.

50 Los componentes sincronizados entre sí de esta estructura de tipo sándwich tridimensional muestran valores comparables de dilatación y resistencia a la rotura, de modo que en el caso de una buena adhesión de ambas fases entre sí, la fase de densidad más alta, de célula abierta absorbe las fuerzas de tracción en el caso de una sollicitación por tracción y en el caso de dilatación en aumento se comprimen las partículas de célula cerrada incrustadas y de ese modo pueden oponer a la tracción una fuerza alta. En el caso de una compresión de la espuma de combinación y también en el caso de la determinación de la elasticidad de rebote transmite la espuma de sistema de célula abierta la presión a las partículas de TPU de célula cerrada. A través de la compresión de todas las

burbujas de gas totalmente encerradas en una matriz elástica, puede construir la espuma de célula cerrada una fuerza contraria claramente más alta que una espuma de célula abierta y también cederla de nuevo.

5 Por lo tanto, en el caso de una espuma de elastómeros de célula abierta absorbe la matriz esencialmente las fuerzas de presión y tracción, en un sistema de célula cerrada se soporta la matriz tanto por compresión como por tracción a través de las burbujas de gas (efecto globo). La espuma de partículas de célula cerrada refuerza de ese modo la espuma de célula abierta en su comportamiento mecánico, aunque posee preferiblemente una densidad más baja que ésta. Sin embargo, sin la espuma de célula abierta la resistencia a la rotura de la espuma de célula cerrada sola no sería suficiente, puesto que su densidad es muy escasa para fuerzas de tracción altas. A través de la compresión y rápida expansión del gas, puede entregarse de nuevo rápidamente la energía almacenada en las partículas, lo que
10 conduce a una elasticidad de rebote mejorada. La densidad de la espuma de combinación se obtiene de las capas individuales y las fracciones de ambas fases empleadas, de la espuma preferiblemente de baja densidad de célula cerrada y de la espuma preferiblemente de alta densidad de célula abierta.

15 Si se emplea en comparación una espuma de célula abierta, que debido a una incompatibilidad química posee una mala adhesión a la espuma de partículas, se deteriora el efecto de refuerzo. Si se emplea un sistema aglutinante, en el que el alargamiento a la rotura es demasiado pequeño, se llega igualmente a un fallo temprano de la pieza.

Características preferidas de una espuma de combinación con base de las zonas de célula abierta tridimensionales y de célula cerrada son:

- que se envuelvan en espuma las partículas de célula cerrada con un sistema esencialmente de célula abierta;
- que la espuma de combinación contenga tras la producción zonas tridimensionales macroscópicas con estructura de célula cerrada y de célula abierta;
- que las zonas de célula cerrada tengan un diámetro mayor de 1 mm, preferiblemente mayor de 2 mm;
- que las espumas de célula cerrada y de célula abierta estén conformadas esencialmente con las mismas materias primas;
- que en el caso de las espumas de célula abierta y de célula cerrada se trate de poliuretanos;
- 25 - que en el caso de las materias primas idénticas se trate de dioles y diisocianatos;
- que los dioles sean preferiblemente poliéterdiol o poliésterdiol;
- que se trate preferiblemente de politetrahidrofurano y MDI;
- que se use como espuma de célula cerrada preferiblemente espuma de partículas expandida;
- que la espuma de partículas sea de densidad más baja que la espuma de sistema.

30 Los poliisocianatos modificados y/u orgánicos empleados para la producción de los materiales compuestos de poliuretano según la invención incluyen los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de dos o múltiples valores así como mezclas arbitrarias de los mismos conocidos en el estado de la técnica. Ejemplos son diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, las mezclas de monómeros de diisocianatos de difenilmetano y homólogos de más núcleos del diisocianato de difenilmetano (polímero-MDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H12MDI), diisocianato de 2,4- ó 2,6-toluileno (TDI) o mezclas de los isocianatos mencionados.

40 Preferiblemente se emplea 4,4-MDI. El 4,4'-MDI empleado preferiblemente puede contener del 0 al 20% en peso de 2,4'-MDI y cantidades escasas, de hasta aproximadamente el 10% en peso, de isocianatos modificados con uretonimina o alofanato. También pueden emplearse escasas cantidades de poliisocianato de polifenileno-polimetileno (polímero-MDI). La cantidad total de estos poliisocianatos de alta funcionalidad no debería exceder el 5% en peso de los isocianatos empleados.

45 El componente de poliisocianato se emplea para la producción del sistema de célula abierta preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar los poliisocianatos descritos anteriormente, por ejemplo a temperaturas de desde 30 hasta 100°C, preferiblemente a aproximadamente 80°C, con polioles, para dar prepolímero. Preferiblemente se emplean para la producción de los prepolímeros según la invención 4,4'-MDI junto con MDI modificado con uretonimina y polioles habituales en el comercio, en particular politetrahidrofurano o poliésterpolialcohol. La modificación con uretonimina

fluidifica el prepolímero a temperatura ambiente, lo que facilita la producción del sistema de matriz. Pueden emplearse conjuntamente fracciones escasas de polioles con base de poliésteres, por ejemplo partiendo de ácido adípico, o poliéteres, por ejemplo partiendo de óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como se describen en el documento WO 2008/087078.

- 5 Los polioles se conocen por los expertos y se describen por ejemplo en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición de 1993, capítulo 3.1.

Dado el caso se añaden los polioles mencionados en el caso de la producción de los prepolímeros de isocianato agentes de extensión de cadena o agentes reticulantes habituales. De manera especialmente preferible se emplean como agentes de extensión de cadena o agentes reticulantes dipropilenglicol o tripropilenglicol.

- 10 Los compuestos de mayor peso molecular con al menos dos átomos de H reactivos frente a grupos isocianato son preferiblemente politetrahidrofurano o poliésterpolioles.

El politetrahidrofurano se produce a través de procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxido alcalino o alcoholato alcalino como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora, que contenga de 2 a 3 átomos de hidrógeno reactivos unidos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio o eterato de fluoruro de boro a partir de uno o varios óxidos de alquileo como tetrahidrofurano. Pueden emplearse adicionalmente como catalizadores también compuestos de cianuro multimetálicos, denominados catalizadores de DMC.

Como molécula iniciadora se considera agua o alcoholes secundarios y terciarios, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

- 20 Los politetrahidrofuranos poseen preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 3, preferiblemente 2, y pesos moleculares de desde 250 hasta 8.000, preferiblemente de desde 500 hasta 4.000 g/mol, en el poliuretano termoplástico de desde 600 hasta 2.500 g/mol.

Los poliésterpolioles pueden producirse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con de 4 a 10 átomos de carbono, alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se consideran por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden emplearse, en este sentido, tanto individualmente como mezclados entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden emplearse también los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, como por ejemplo ésteres del ácido dicarboxílico de alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos del ácido dicarboxílico. Preferiblemente se emplean mezclas de ácidos dicarboxílicos a partir de ácido succínico, glutárico y adípico en razones de cantidad de por ejemplo de 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ejemplos de alcoholes secundarios y polivalentes, en particular dioles son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- ó 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se emplean etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden emplearse además poliésterpolioles a partir de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ω -ácido hidroxycaproico.

Para la producción de los poliésterpolioles pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o derivados y alcoholes polivalentes sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, por conveniencia en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros en la masa fundida a temperaturas de desde 150 hasta 250°C, preferiblemente desde 180 hasta 220°C, dado el caso a presión reducida, hasta el índice de acidez deseado, que es preferiblemente menor de 10, de manera especialmente preferible menor de 2. Según una forma de realización preferida se policondensa como mezcla de esterificación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta un índice de acidez de desde 80 hasta 30, preferiblemente de 40 a 30, a presión normal y a continuación a una presión de menos de 500 mbar, preferiblemente de 50 a 150 mbar. Como catalizadores de esterificación se consideran por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. Sin embargo puede realizarse la policondensación también en fase fluida en presencia de agentes de dilución y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la extracción por destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la producción de los poliésterpolioles se policondensan los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados y alcoholes polivalentes ventajosamente en una razón molar de desde 1:1 hasta 1,8, preferiblemente 1:1,05 hasta 1,2.

- 55 Los poliésterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de desde 2 hasta 4, en particular desde 2 hasta 3, y un peso molecular de desde 480 hasta 3.000, preferiblemente desde 1.000 hasta 3.000 g/mol, en el

poliuretano termoplástico desde 500 hasta 2.500 g/mol.

La espuma de poliuretano de la matriz puede producirse sin o con un empleo conjunto de agentes de extensión de cadena y/o agentes reticulantes. Sin embargo, para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede mostrarse como ventajosa la adición de agentes de extensión de cadena, agentes reticulantes o dado el caso también mezclas de los mismos. En este sentido, en el caso de los agentes de extensión de cadena y/o agentes reticulantes se trata de sustancias con un peso molecular preferiblemente menor de 400 g/mol, de manera especialmente preferible desde 60 hasta 400 g/mol, en las que el agente de extensión de cadena presenta 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y el agente reticulante presenta 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Estos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas. Preferiblemente se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares menores de 400, de manera especialmente preferible de desde 60 hasta 300 y en particular de 60 a 150. Se consideran por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxiethyl)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquileo que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular con base de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles citados anteriormente como moléculas iniciadoras.

Siempre que los agentes de extensión de cadena, agentes reticulantes o mezclas de los mismos encuentren aplicación, pueden aplicarse estos por conveniencia en cantidades de desde el 1 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 1,5 hasta el 50% en peso y en particular desde el 2 hasta el 40% en peso, en relación al peso del polioliol y agente de extensión de cadena/agente reticulante.

Si se emplean catalizadores para la producción de los materiales híbridos según la invención, se emplean preferiblemente compuestos que aceleren fuertemente la reacción de los polioliol con los poliisocianatos orgánicos, dado el caso, modificados. Se mencionan por ejemplo 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'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametil-diaminoetil éter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Del mismo modo se consideran compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos de estaño orgánicos, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden emplearse solos o preferiblemente en combinación con aminas básicas fuertes. En el caso en el que el componente (b) sea un éster, se emplean preferiblemente de manera exclusiva catalizadores de aminas.

Preferiblemente se emplean del 0,001 al 5% en peso, en particular del 0,05 al 2% en peso de catalizador o combinación de catalizadores, en relación al peso de los polioliol.

Además pueden estar presentes agentes propelentes en la producción de los materiales esponjados de poliuretano como material de matriz. Estos agentes propelentes contienen dado el caso agua. Como agentes propelentes pueden emplearse junto a agua también o adicionalmente compuestos química o físicamente operativos conocidos generalmente. Por agentes propelentes químicos se entienden compuestos, que a través de la reacción con isocianato forman productos en forma de gas, como ácido fórmico. Por agentes propelentes físicos se entienden compuestos, que se disuelven o emulsionan en las sustancias de empleo de la producción de poliuretano y se evaporan en las condiciones de formación de poliuretano. En este sentido se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, hidrofuroclorocarbonos, y éter, éster, cetonas y/o acetales, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con de 4 a 8 átomos de carbono o clorofluorocarbonos, como Solkane[®] 365 mfc. En una forma de realización preferida se emplea como agente propelente una mezcla de estos agentes propelentes, que contiene agua, en particular agua como único agente propelente. Si no se emplea agua como agente propelente, se emplean preferiblemente exclusivamente agentes propelentes físicos. El contenido en agua asciende según una forma de realización a desde el 0,1 hasta el 2% en peso, preferiblemente del 0,2 al 1,5% en peso, de manera especialmente preferible del 0,3 al 1,2% en peso, en particular del 0,4 al 1% en peso, en relación con el peso total de la matriz.

En una forma de realización adicional se añaden como agente propelente adicional microesferas huecas, que contienen agente propelente físico. Las microesferas huecas pueden emplearse también mezcladas con agua, los agentes propelentes químicos y/o agentes propelentes físicos citados anteriormente.

Las microesferas huecas se componen generalmente de una envoltura de polímero termoplástico y están llenas en el núcleo con una sustancia fluida, de bajo punto de ebullición con base de alcanos. La producción de tales

microesferas huecas se describe por ejemplo en el documento US 3 615 972. Las microesferas huecas presentan en general un diámetro de desde 5 hasta 50 μm . Ejemplos de microesferas huecas adecuadas están disponibles con el nombre comercial Expancell[®] de la empresa Akzo Nobel.

5 Las microesferas huecas se añaden en general en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 5%, en relación con el peso total de la matriz.

Las partículas de poliuretano termoplástico (TPU) se producen a partir de partículas que pueden expandirse, partículas expandidas o en un procedimiento continuo en una extrusora.

10 Las partículas espumadas se componen en este sentido de un material de poliuretano espumado termoplástico. Estas partículas espumadas tienen preferiblemente un diámetro de desde 0,1 mm hasta 10 cm, preferiblemente de desde 0,5 mm hasta 5 cm y de manera especialmente preferible de desde 1 mm hasta 2 cm y están preferiblemente en forma de esfera o elipse. En partículas que no tienen forma de esfera, por ejemplo partículas elipsoides, con diámetro se refiere al eje más largo. Las partículas espumadas tienen una densidad de preferiblemente de 0,005 a 0,50 g/cm^3 , de manera especialmente preferible desde 0,01 hasta 0,3 g/cm^3 y en particular desde 0,02 hasta 0,2 g/cm^3 . Preferiblemente presentan las partículas espumadas una membrana exterior compacta. En este sentido se entiende por membrana compacta, que las células de la espuma son más pequeñas en la zona exterior de las partículas espumadas que en su interior. De manera especialmente preferible la zona externa de las partículas espumadas no contiene ningún poro, y las células de las partículas son de célula cerrada.

20 Preferiblemente las partículas espumadas se basan en un poliuretano termoplástico, para cuya producción se empleó politetrahidrofurano. El peso molecular el politetrahidrofurano empleado asciende preferiblemente a de 600 a 2500 g/mol . En una forma de realización preferida adicional se emplea para la producción de las partículas espumadas un poliésterpolialcohol con un peso molecular de desde 500 hasta 2500 g/mol , preferiblemente de 600 a 900 g/mol .

25 Como partículas que pueden expandirse de poliuretano termoplástico, que contienen agentes propelentes en forma disuelta o en dispersión, pueden emplearse por ejemplo partículas de poliuretano termoplástico impregnadas con agente propelente. Tales partículas y su producción se describen por ejemplo en los documentos WO 94/20568 y WO 2007/082838.

30 De manera especialmente preferible se emplean para la producción de las partículas expandidas y/o que pueden expandirse poliuretanos termoplásticos, en los que el intervalo de fusión en una medición de DSC con una tasa de precalentamiento de 20 K/min comienza por debajo de 130°C, de manera especialmente preferible por debajo de 120°C y en las que el poliuretano termoplástico (también denominado TPU) a 190°C y un peso de apoyo de 21,6 kg según la norma DIN EN ISO 1 133 presenta como máximo una velocidad de flujo del fundido (MFR) de 250 $\text{g}/10 \text{ min}$, de manera especialmente preferible una velocidad de flujo del fundido de menos de 200 $\text{g}/10 \text{ min}$. Preferiblemente presenta el poliuretano termoplástico que contiene agente propelente un diámetro medio de desde 0,1 hasta 10 mm .

35 Tales poliuretanos termoplásticos se basan preferiblemente en un polialcohol, de manera especialmente preferible en poliéterdiol. En este sentido se considera de manera especialmente preferible politetrahidrofurano. De manera especialmente preferible se basa el TPU en politetrahidrofurano con un peso molecular de entre 600 g/mol y 2.500 g/mol . Los polialcoholes pueden aplicarse tanto individualmente así como mezclados entre sí.

40 Alternativamente pueden conseguirse buenos resultados con TPU, que se basa en poliésteralcohol, preferiblemente poliéterdiol, preferiblemente con base de ácido adípico y butano-1,4-diol, con un peso molecular de entre 500 y 2.500 g/mol , de manera especialmente preferible entre 600 g/mol y 900 g/mol .

45 La producción del poliuretano termoplástico empleado según la invención se consigue por ejemplo mediante la reacción de isocianatos (d) con compuestos reactivos frente a isocianatos con un peso molecular de desde 500 hasta 10.000 (c2) y dado el caso agentes de extensión de cadena con un peso molecular de desde 50 hasta 499 (c3), dado el caso en presencia de catalizadores (c4) y/o de aditivos y/o adyuvantes habituales (c5).

50 Como isocianatos orgánicos (d) pueden emplearse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos generalmente, preferiblemente diisocianatos, por ejemplo diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metil-pentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etil-butileno, diisocianato de 1,5-pentametileno, diisocianato de 1,4-butileno, 1-isocianato de 3,3,5-trimetil-5-isocianatoometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrolohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno.

5 Como compuestos reactivos frente a isocianatos (c2) pueden emplearse los compuestos reactivos frente a isocianatos conocidos generalmente, por ejemplo poliésteroles, poliéteroles y/o policarbonatodiolos, que habitualmente también se agrupan bajo el término "polioles", con pesos moleculares promedios en número de desde 500 hasta 8.000, preferiblemente de 600 a 6.000, en particular de 800 a 4.000 g/mol, y preferiblemente una funcionalidad media de desde 1,8 hasta 2,3, preferiblemente de 1,9 a 2,2, en particular 2 así como mezclas de los mismos.

En una forma de realización especialmente preferida los compuestos reactivos frente a isocianatos (c2) se componen de un politetrahidrofurano con un peso molecular promedio en número de desde 600 hasta 2.500 g/mol.

10 En una forma de realización especialmente preferida adicional los compuestos reactivos frente a isocianatos (c2) se componen de un poliésteralcohol, preferiblemente poliésterdiol, preferiblemente con base de ácido adípico y butano-1,4-diol, con un peso molecular promedio en número de entre 500 y 2500 g/mol, de manera especialmente preferible entre 600 g/mol y 2.400 g/mol.

15 Como agentes de extensión de cadena (c3) pueden emplearse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos generalmente con un peso molecular de desde 50 hasta 499, preferiblemente compuestos de doble funcionalidad, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con de 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquileo, en particular 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con de 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente oligo- y/o polipropilenglicoles correspondientes, pudiéndose emplear también mezclas de los agentes de extensión de cadena.

20 Como catalizadores adecuados (c4) que aceleran en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (c1) y los grupos hidroxilos de los componentes de estructura (c2) y (c3), pueden emplearse aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo(2,2,2)-octano y similares así como en particular compuestos de metal orgánicos como éster del ácido de titanio, compuestos de hierro como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos
25 alifáticos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares conocidos y habituales según el estado de la técnica. Los catalizadores se emplean generalmente en cantidades de desde 0,0001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuestos de polihidroxilo (c2).

30 Además de los catalizadores (c4) pueden añadirse a los componentes de estructura de (c1) a (c3) también aditivos y/o adyuvantes habituales (c5). Se mencionan por ejemplo agentes propelentes, sustancias tensioactivas, sustancias de relleno, agentes ignífugantes, medios de nucleación, estabilizadores de la oxidación, agentes de desmoldeo y deslizamiento, sustancias colorantes y pigmentos, dado el caso además de la mezcla de estabilizadores según la invención, estabilizadores adicionales, por ejemplo frente a hidrólisis, luz, calor o decoloración, sustancias de relleno orgánicas y/o inorgánicas, agentes de refuerzo y ablandantes.

35 Además de los componentes (c1) y (c2) mencionados y dado el caso (c3), (c4) y (c5) pueden emplearse también reguladores de cadena, generalmente con un peso molecular de desde 31 hasta 499 g/mol. Tales reguladores de cadena son compuestos que solamente presentan un grupo funcional reactivo frente a isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera controlada un comportamiento de flujo, en particular en el caso de TPU. Los reguladores de cadena pueden emplearse en general en una cantidad de desde 0 hasta 5,
40 preferiblemente desde 0,1 hasta 1 partes en peso, en relación con 100 partes en peso del componente (c2) y pertenecen según la definición al componente (c3).

45 La reacción puede realizarse con índices habituales, preferiblemente con un índice de desde 60 hasta 120, de manera especialmente preferible con un índice de desde 80 hasta 110. El índice se define mediante la relación de los grupos isocianatos totales del componente (c1) con respecto a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos de los componentes (c2) y (c3) empleados en la reacción. Con un índice de 100 a un átomo de un grupo isocianato del componente (d) le corresponde un hidrógeno activo, es decir un grupo reactivo frente a isocianatos de los componentes (c2) y (c3). Con índices superiores a 100 están presentes más grupos isocianato que grupos OH.

50 La producción de los TPU puede realizarse mediante los procedimientos conocidos de manera continua, por ejemplo con extrusoras de reacción o el procedimiento en cinta tras una dosis o el procedimiento de prepolímero, o de manera discontinua según los procedimientos de prepolímero conocidos. Mediante estos procedimientos pueden mezclarse los componentes (c1), (c2) y dado el caso (c3), (c4) y/o (c5) que se llevan a reacción sucesivamente o al mismo tiempo entre sí, en los que comienza la reacción de forma inmediata.

55 En los procedimientos de extrusión se introducen los componentes de estructura (c1), (c2) así como dado el caso (c3), (c4) y/o (c5) individualmente o como mezcla en la extrusora, se hacen reaccionar por ejemplo a temperaturas

de desde 100 hasta 280°C, preferiblemente de 140 a 250°C, se extruye el TPU obtenido, se enfría y se granula. Dado el caso puede ser conveniente templar el TPU obtenido antes del procesamiento subsiguiente a de 80 a 120°C, preferiblemente de 100 a 110°C en un intervalo de tiempo de desde 1 hasta 24 horas.

5 Para la producción de las partículas que pueden expandirse de poliuretano termoplástico se carga el TPU según la invención preferiblemente en procedimientos de suspensión o extrusión con agentes propelentes.

10 En el procedimiento de suspensión se emplea el poliuretano termoplástico como granulado y se caldea con agua, un agente auxiliar de suspensión y el agente propelente en un reactor cerrado hasta por encima de la temperatura de reblandecimiento. En este sentido, se impregnan las partículas de polímero con el agente propelente. Preferiblemente la temperatura de impregnación en este sentido es mayor de 100°C, de manera especialmente
15 preferible está en el intervalo de desde 100 hasta 150°C y en particular de desde 110 hasta 145°C. En las condiciones de impregnación, el agente propelente se difunde dentro de las partículas granuladas de polímero. La duración de impregnación asciende en general a desde 0,5 hasta 10 horas. A continuación se enfría la suspensión caliente, solidificándose las partículas incluyéndose el agente propelente, y reduciéndose la presión en el reactor. Se obtienen partículas TPU que se pueden expandir, que finalmente se separan habitualmente de la suspensión. El
20 agua adherente se elimina por regla general mediante secado, por ejemplo en un secador eléctrico. En caso de ser necesario se puede eliminar antes o después el agente auxiliar de suspensión adherente tratando las partículas con un reactivo adecuado. Por ejemplo puede tratarse con un ácido, como ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico para eliminar el agente auxiliar de suspensión soluble en ácido, por ejemplo carbonato metálico o fosfato tricálcico.

25 Como granulado TPU es adecuado por ejemplo un denominado minigranulado con un diámetro medio preferido de desde 0,2 hasta 10, en particular de desde 0,5 hasta 5 mm. Este minigranulado en la mayoría de las veces con forma cilíndrica o redonda se produce mediante extrusión de los TPU y dado el caso sustancias de adición adicionales, prensado en la extrusora, dado el caso enfriamiento y granulado. En minigranulados con forma cilíndrica la longitud asciende preferiblemente a desde 0,2 hasta 10, en particular a desde 0,5 hasta 5 mm.

30 Como agente propelente para el procedimiento de suspensión se usan preferiblemente líquidos orgánicos o gases inorgánicos o mezclas de los mismos. En este sentido, se consideran como líquidos orgánicos hidrocarburos halogenados, preferiblemente sin embargo son hidrocarburos saturados alifáticos, en particular tales con de 3 a 8 átomos de C, como butano y pentano. Gases inorgánicos adecuados son nitrógeno, aire, amoníaco o dióxido de carbono. Además pueden emplearse mezclas de los agente propelentes mencionados. La cantidad de agente
35 propelente asciende preferiblemente a desde 0,1 hasta 40, en particular a desde 0,5 hasta 35 y de manera especialmente preferible a desde 1 hasta 30 partes en peso en relación a 100 partes en peso del TPU empleado. Como agente auxiliar de suspensión son adecuados estabilizadores inorgánicos insolubles en agua, como fosfato tricálcico, pirofosfato de magnesio, carbonatos metálicos; además poli(alcohol vinílico) y compuestos tensioactivos, como dodecilarilosulfonato de sodio. Se emplean generalmente en cantidades de desde el 0,05 hasta el 10% en peso en relación al poliuretano termoplástico.

40 En el procedimiento de extrusión se mezcla el poliuretano termoplástico en una extrusora fundiéndose con un agente propelente, que se suministra a la extrusora. La mezcla que contiene agente propelente se prensa y se granula en tales condiciones de presión y temperatura, que no se expande. Un método técnico oportuno es la granulación bajo agua en un baño de agua, que presenta una temperatura por debajo de 100°C y está a una presión (absoluta) de al menos 2 bar. La temperatura no puede ser demasiado baja, ya que si no se cristaliza la colada en la placa frontal, y no puede ser demasiado alta, ya que si no se expande la colada. Cuanto más alto sea el punto de ebullición del agente propelente y cuanto más escasa sea la cantidad de agente propelente, más alta puede ser la temperatura del agua y más baja puede ser la presión del agua. En los agente propelentes especialmente preferidos pentano o butano, la temperatura del baño de agua óptima está a desde 30 hasta 60°C y la presión (absoluta) del
45 agua óptima a desde 8 hasta 12 bar. Pueden usarse también en vez de agua otros medios de enfriamiento adecuados. Del mismo modo puede aplicarse un granulado de anillo de agua. En este sentido, se encapsula el espacio de corte de tal modo, que el dispositivo de granulado puede hacerse funcionar a presión. Se obtienen de este modo partículas que se pueden expandir de poliuretano termoplástico, que a continuación se separan del agua y dado el caso se secan.

50 Como extrusora entran en consideración todas las máquinas de tornillo sin fin habituales, en particular extrusoras de tornillo simple y doble (por ejemplo Typ ZSK de Fa. Werner y Pfleiderer), coamasadora, máquinas CombiPlast, mezclador de amasado MPC, mezclador FCM, extrusora de tornillo sin fin de amasado KEX y extrusora de laminación por cizalla, como se describen por ejemplo en Saechtling (Hg.), Kunststoff-Taschenbuch, 27ª edición, Hanser-Verlag Múnich 1998, capítulos 3.2.1 y 3.2.4. La extrusora se hace funcionar generalmente a una
55 temperatura, a la que el TPU está presente como colada, por ejemplo a desde 150 hasta 250, en particular desde 180 hasta 210°C. La velocidad de giro, longitud, diámetro y configuración del/de los tornillo(s) de la extrusora, cantidades suministradas y rendimiento de la extrusora se eligen de manera conocida de tal modo que el aditivo se reparte uniformemente en el TPU extruido.

En procedimientos de extrusión se usa como agente propelente preferiblemente compuestos orgánicos volátiles con un punto de ebullición a presión normal de 1013 mbar a desde -25 hasta 150, en particular a desde -10 hasta 125°C. Son adecuados los hidrocarburos, que están preferiblemente libres de halógenos, en particular alcanos C₄₋₁₀, por ejemplo el isómero del butano, pentano, hexano, heptano y octanos, de manera especialmente preferible s-pentano.

5 Además, agentes propelentes adecuados son compuestos estéricamente exigentes como alcoholes, cetonas, ésteres, éteres y carbonatos orgánicos. También se pueden usar adicionalmente mezclas de los agentes propelentes mencionados. Estos agentes propelentes se emplean preferiblemente en una cantidad de desde 0,1 hasta 40, de manera especialmente preferible de desde 0,5 hasta 35 y en particular de desde 1 hasta 30 partes en peso, en relación a 100 partes en peso del poliuretano termoplástico empleado.

10 Si se emplean en el procedimiento de la invención para la producción del material híbrido según la invención, en lugar de partículas que se pueden expandir de un poliuretano termoplástico, preferiblemente partículas ya expandidas de un poliuretano termoplástico, estas se obtienen preferiblemente mediante expansión de las partículas que se pueden expandir, por ejemplo cuando, en el procedimiento de suspensión, se reduce la presión del granulado impregnado a temperaturas por encima de la temperatura de reblandecimiento del poliuretano

15 termoplástico o cuando, en el procedimiento de extrusión, la descarga de la extrusora no se enfría y no se mantiene a presión.

A la mezcla de reacción para la producción de la matriz o las partículas puede añadirse dado el caso incluso adyuvantes y/o aditivos. Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de la espuma, reguladores de célula, antiaglomerantes, sustancias de relleno, colorantes, pigmentos, medios protectores de la

20 hidrólisis, sustancias absorbentes de olores y sustancias que actúan como fungicidas y bactericidas.

Como sustancias tensioactivas entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para el apoyo de la homogeneización de las sustancias de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura de la célula. Se denominan por ejemplo emulsionantes, como las sales de sodio de los sulfonatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina del ácido oleico,

25 dietanolamina del ácido esteárico, dietanolamina del ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de amonio o alcalinas del ácido dodecilbenzoico o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espumas, como mezclas poliméricas de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquiflenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, aceite de ricino o éster del ácido ricinoleico, aceite de rojo de cromo y aceite de cacahuete, y reguladores de célula, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante, la estructura de célula y/o la estabilización de la espuma además son adecuados

30 acrilatos oligoméricos con residuos de fluoroalcano y polioxialquilenos como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se aplican generalmente en cantidades de desde 0,01 hasta 5 partes en peso, en relación a 100 partes en peso del componente de poli.

Como antiaglomerantes adecuados se mencionan a modo de ejemplo: productos de transformación de ésteres de ácidos grasos con poliisocianatos, polisiloxanos y ácidos grasos que contienen sales de grupos aminos, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados con al menos 8 átomos de C y aminas terciarias así como en particular antiaglomerantes internos, como ésteres de ácido carboxílico y/o amidas de ácido carboxílico,

35 producidos mediante esterificación o amidación de una mezcla de ácido montánico y al menos un ácido carboxílico alifático con al menos 10 átomos de C con al menos alcanolaminas difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de desde 60 hasta 400 (EPA-153 639), mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos carboxílicos y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos (DE-A-3 607 447) o mezclas de un compuesto imino, de la sal metálica de un ácido carboxílico y dado el caso de un ácido carboxílico (US 4 764 537).

Como sustancias de relleno, en particular sustancias de relleno que actúan como refuerzo deben entenderse las sustancias de relleno orgánicas e inorgánicas habituales conocidas por sí mismas, medios de refuerzo, agentes de

45 carga, medios para mejorar el comportamiento frente a la abrasión en pinturas, medios de revestimiento, etc. conocidos. Se mencionan en detalle a modo de ejemplo: sustancias de relleno inorgánicas como minerales de silicatos, por ejemplo filosilicatos como antigorita, bentonita, serpentina, hornblenda, anfíboles, crisótilo, talco; óxidos metálicos como caolín, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de cinc y óxido de hierro, sales metálicas como yeso, baritina y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio entre otros.

50 Preferiblemente se usan caolín (China Clay), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales filamentosos naturales y sintéticos como wollastonita, metales y en particular fibras de vidrio de diferentes longitudes, que dado el caso pueden estar aplanados. Como sustancias de relleno orgánicas entran en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polimerizados de taponamiento así como fibras de celulosa, fibras de poliéster, poliuretano, poliacrilonitrilo, poliamida a base de ésteres

55 de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Las sustancias de relleno inorgánicas y orgánicas pueden usarse individualmente o como mezcla y se añaden a la matriz ventajosamente en cantidades de desde el 0,5 hasta el 50% en peso, preferiblemente de desde el 1 hasta el 40% en peso, en relación al peso de la matriz, pudiendo alcanzar sin embargo el contenido en estera, vellón y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores de hasta el 80% en peso.

En una espuma de combinación según la invención, la fracción de volumen de las partículas espumadas de poliuretano termoplástico asciende preferiblemente al 20 por ciento en volumen y más, de manera especialmente preferible al 40 por ciento en volumen y más preferiblemente al 60 por ciento en volumen y más y en particular al 70 por ciento en volumen y más, en cada caso en relación al volumen de la espuma de combinación según la invención. Como límite máximo entra en consideración el 99 por ciento en volumen.

En una forma de realización preferida la razón equivalente de grupos NCO de los poliisocianatos con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los polioles asciende a desde 1:0,8 hasta 1:1,25, preferiblemente a desde 1:0,9 hasta 1:1,15. Los materiales espumados integrales se producen preferiblemente según el procedimiento de una vez con ayuda de la técnica de alta presión o baja presión en moldes de formación cerrados, por conveniencia templados. Los moldes de formación se componen normalmente de metal, por ejemplo aluminio o acero. Estas formas de procedimiento se describen por ejemplo por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1975, o en el Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

Los componentes de partida se mezclan para ello a una temperatura de desde 15 hasta 90°C, preferiblemente de desde 20 hasta 35°C y se incorporan dado el caso a presión elevada al molde de formación cerrado. El mezclado puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador o un tornillo sin fin agitador o a alta presión en el denominado procedimiento de inyección a contracorriente. La temperatura del molde de formación asciende por conveniencia a desde 20 hasta 90°C, preferiblemente a desde 30 hasta 60°C.

La cantidad de la mezcla de reacción incorporada al molde de formación se mide de tal manera que los cuerpos de moldeo obtenidos de materiales espumados integrales presentan una densidad de desde 0,08 hasta 0,70 g/cm³, en particular de desde 0,12 hasta 0,60 g/cm³. El grado de compactación para la producción de los cuerpos de moldeo con zonas marginales compactas y un núcleo de células están en el intervalo de desde 1,1 hasta 8,5, preferiblemente de desde 2,1 hasta 7,0.

El procedimiento según la invención hace posible producir espumas de combinación con una matriz de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico contenidas en la misma, en las que está presente una distribución homogénea de las partículas espumadas. En este sentido no se necesita en particular ningún dispositivo o agente auxiliar especial en el caso de empleo de partículas que se pueden expandir en el procedimiento para la producción de los materiales híbridos según la invención tras la incorporación de las sustancias de partida al molde para la concesión de la distribución homogénea. Pueden emplearse adicionalmente las partículas que se pueden expandir también fácilmente en un procedimiento según la invención, puesto que debido a su escaso tamaño son granuladas y no suponen al procesamiento ningún requisito especial.

Si se emplean preferiblemente partículas ya expandidas de poliuretano termoplástico para la producción de materiales esponjados integrales de poliuretano o cuerpos de moldeo compactos, se llena, debido a la alta diferencia de densidad de la mezcla de reacción del material de matriz todavía no fraguado y de las partículas expandidas de poliuretano termoplástico, un molde cerrado con las partículas expandidas y a continuación se inyecta la mezcla de reacción con los constituyentes sobrantes. En particular en el caso de grados de llenado escasos con las partículas expandidas se aplican dado el caso técnicas para el reparto homogéneo de las partículas expandidas, como rotación lenta del molde.

Las espumas de combinación según la invención, en particular con una matriz de poliuretano celular, se caracterizan por una muy buena adhesión del material de matriz con las partículas expandidas de poliuretano termoplástico. En este sentido una espuma de combinación según la invención no se rasga en la superficie límite del material de la matriz y las partículas expandidas de poliuretano termoplástico. De este modo es posible producir espumas de combinación que, con respecto a los materiales de poliuretano convencionales, en el caso del mismo espesor, tienen características mecánicas mejoradas, como resistencia a la tracción y elasticidad. Así, la resistencia a la tracción conforme a la norma DIN EN ISO 527-1 de una espuma de combinación según la invención con matriz celular con una densidad aparente de desde 0,25 hasta menor de 0,4 g/cm³, es preferiblemente mayor de 2.500 kPa y en el caso de una densidad aparente de desde 0,1 hasta menor de 0,25 g/cm³ preferiblemente mayor de 1.500 kPa. En este sentido, una espuma de combinación con una matriz de poliuretano celular presenta preferiblemente una densidad media de desde 0,05 hasta 0,60, de manera especialmente preferible de desde 0,10 hasta 0,50 y en particular de desde 0,20 hasta 0,30 g/cm³.

La elasticidad de las espumas de combinación según la invención en forma de material esponjado integral es preferiblemente mayor del 40% y de manera especialmente preferible mayor del 50% según la norma DIN 53512.

Adicionalmente, las espumas de combinación según la invención con base de materiales esponjados integrales muestran altas elasticidades de rebote en el caso de densidades escasas y son adecuadas por tanto de manera excelente como materiales para suelas de zapato. De este modo se obtienen suelas ligeras y cómodas con buenas características de duración. Tales materiales son adecuados en particular como entresuelas para zapatillas de deporte.

Una ventaja adicional de un procedimiento según la invención es que las espumas de combinación con escasa densidad aparente, en particular materiales esponjados integrales, se pueden producir, sin que se produzcan, durante la producción de materiales esponjados convencionales con la misma densidad, desventajas habituales, como puntos de depresión o puntos de desprendimiento de piel. De este modo, se obtienen menos desperdicios, por lo que pueden ahorrarse costes.

Posibilidades adicionales de empleo de las espumas de combinación según la invención son rellenos, por ejemplo de muebles y colchones.

Para la producción de materiales laminados puede remitirse al documento WO 2008/087078.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

10 Ejemplos

Para la determinación de las propiedades mecánicas de las planchas de espuma endurecidas se estampan de cada plancha en cada caso cuatro barras de tracción con una anchura de puente de 25 mm. En estas líneas de tracción se calculan la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura según la norma DIN EN ISO 527-1, en las que desviándose de esta norma se usaron una anchura de puente de 25 mm y una velocidad de tracción de 100 mm/min. A continuación se formó a partir de los resultados para cada plancha el valor medio.

Según la tabla 1 se examinaron los siguientes sistemas de poliuretano. Los ejemplos 1 a 3 según la invención se combinaron con partículas de poliuretano termoplástico expandidas (a continuación abreviado como ETPU) de densidad aparente de 86 g/l. Se produjeron planchas de prueba en un molde de plancha para zapato de 0,6 l calentada a 50°C que a continuación se sometió a prueba mecánicamente. Las composiciones de formulación incluyendo las fracciones de ETPU en el cuerpo de prueba se exponen en la tabla 1. El índice, la razón de cantidad de sustancia del componente de isocianato con respecto al componente de polioli asciende en todos los sistemas a 1 con una desviación menor de 0,1.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
Poliol 1	46,4	45,3	41,9	31,1	68,4	52,1	28,6	53,3
Poliol 2	5,9	6,2	7,1	10,1		9,5		
Poliol 3	10	10,6	12,1	17,2			18,6	9,4
Poliol 4						1,2		
Poliol 5							8,6	
Iso 1	29,6	29,9	30,5	32,8	25,5	19,4	35,4	30,7
Iso 2						12		
KV	5,1	5,1	5	4,5	6,1	4,7	7,3	5,6
Estab.	1,7	1,9	2,2	3			0,7	
Cat. 1	1	0,1	0,1	0,2				
Cat. 2						0,01		
Cat. 3							0,95	0,3
Ag. propelente 1	0,3	0,3	0,35	0,5			0,06	0,3
Aditivo 1	0,3	0,3	0,35	0,5				
Aditivo 2	0,4	0,4	0,3	0,05		0,8		0,4
Aditivo 3						0,4		
Aditivo 4						0,01		
% en peso de ETPU proporcional en la formulación total	41,7	38,5	29,4		100	76,9		

En este sentido significan:

25 ETPU: partículas de TPU expandidas con una densidad aparente de 86 g/l

Poliol 1: politetrahidrofurano con peso molecular medio (PM) de 1.500 g/mol

Poliol 2: aceite de ricino con peso molecular medio (PM) de 900 g/mol

	Poliol 3:	polipropilenglicol con peso molecular medio (PM) de 2.000 g/mol
	Poliol 4:	polipropilenglicol con peso molecular medio (PM) de 200 g/mol
	Poliol 5:	polipropilenglicol que contiene acrilonitrilo/estireno con peso molecular medio (PM) de 4.400 g/mol
5	Iso 1	diisocianato de 4,4-difenilmetano modificado parcialmente por carbodiimida con una fracción total de NCO de 33,6 partes en masa
	Iso 2	poliisocianato alifático con base de diisocianato de hexametileno isocianurado con una fracción en masa de NCO de 22 partes
	KV	agente de extensión de cadena, diol con un índice de hidroxilo mayor de 580 mg/g
	Estab.	copolímeros de poliétersiloxano
10	Cat. 1	1-metilimidazol
	Cat. 2	carboxilato de dimetilestaño
	Cat. 3	mezcla de catalizadores con base de aminas terciarias, trietilendiamina, trietanolamina y dimetilaminoéter
	Ag. propelente 1	agua
15	Aditivo 1	sal de sodio sulfatada con aceite de ricino con base de éster de ácido graso en el 50% de agua
	Aditivo 2	antioxidante, derivado de fenol impedido estéricamente
	Aditivo 3	silicato de K-Ca-Na-Al en aceite de ricino
	Aditivo 4	polidimetilsiloxano

Ejemplos

20 En los siguientes ejemplos se describen la producción y las propiedades del sistema de poliuretano. En el caso de los ejemplos 1, 2 y 3 así como en los ejemplos comparativos 1 y 4 se empleó un prepolímero con una fracción total de isocianato de 18 partes en masa que se compone de los compuestos de reacción de diisocianato de 4,4-difenilmetano con un diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado parcialmente con carbodiimida con un polipropilenglicol con peso molecular medio (PM) de 1970 g/mol y tripropilenglicol así como un estabilizador frente a UV. Estos componentes de prepolímero individuales se representan proporcionalmente en la tabla 1. De manera correspondiente al procesamiento, se denomina este producto de prereacción prepolímero en los siguientes ejemplos.

30 Además se representaron las partículas de ETPU que se componen de 61,2 partes en masa de politetrahidrofurano con un peso molecular medio (PM) de 1.000 g/mol, 31,8 partes en masa de diisocianato de 4,4-difenilmetano con una fracción total de NCO de 33,6 partes en masa, 6 partes en masa de butano-1,4-diol con un índice de hidroxilo de 1,245 mg/g así como 0,1 partes en masa de estabilizador frente a UV que corresponde a su fracción total en la tabla 1. Su producción tuvo lugar análogamente al documento WO 2008/087078, páginas 23/24. Se procesaron en forma ya reaccionada, expandida. Los productos según la invención se produjeron en el laboratorio con una mezcladora de montaje vertical.

35 Ejemplo 1 (según la invención)

40 Según la tabla 1 se pesaron y homogeneizaron los componentes juntos con la excepción de los prepolímeros y de las partículas de ETPU. Este componente A se calentó hasta 50°C en una cámara calorífera. Entonces se realiza la adición de prepolímeros a temperatura ambiente y una mezcla intensiva de 10 segundos. Estos componentes se vertieron en un segundo recipiente en el que se habían pesado las partículas de ETPU de antemano. Directamente a continuación se mezclaron las partículas en el segundo recipiente con el sistema de PU durante 30 s. A continuación se llenó esta mezcla de aglomerante-partículas en un molde de plancha de prueba de metal templado a 50°C y se dejó en el molde hasta el endurecimiento. Se extrajeron de las planchas de prueba así producidas cuerpos de prueba en los que se realizaron las pruebas mecánicas.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se prepararon y sometieron a prueba los cuerpos de prueba según el ejemplo 1. Según los datos en la tabla 1 se variaron los componentes correspondientes a la columna del ejemplo 2.

Ejemplo 3

5 Se prepararon y sometieron a prueba los cuerpos de prueba según el ejemplo 1. Según los datos en la tabla 1 se variaron los componentes correspondientes a la columna del ejemplo 3.

Ejemplo comparativo 1 (sin ETPU)

10 Según la tabla 1 se pesaron y homogeneizaron los componentes juntos con la excepción de los prepolímeros. Este componente A se calentó hasta 50°C en una cámara calorífera. Entonces se realizó la adición de prepolímero a temperatura ambiente y una mezcla intensiva de 10 segundos. Directamente a continuación se llenó el sistema en un molde de plancha de prueba de metal templado a 50°C y se dejó en el molde hasta el endurecimiento. Se extrajeron de las planchas de prueba así producidas cuerpos de prueba en los que se realizaron pruebas mecánicas. El ejemplo comparativo 1 corresponde a la formulación de matriz del ejemplo 3 en el que se ajustó la densidad resultante al ejemplo 1.

15 **Ejemplo comparativo 2**

Las partículas de ETPU se llenaron en un molde de metal adecuado para soldadura por vapor. A continuación tuvo lugar la entrada de vapor de agua por lo que las partículas de ETPU se sinterizaron juntas. Se extrajeron de las planchas de prueba así producidas cuerpos de prueba en los que se realizaron pruebas mecánicas.

Ejemplo comparativo 3

20 Según la tabla 1 se pesaron y homogeneizaron los componentes juntos con la excepción del componente de isocianato 3 y las partículas de ETPU. Entonces tuvo lugar la adición de isocianato y una mezcla intensiva de 10 segundos. Se procesaron los componentes sin temperar a una temperatura ambiente de 22°C. Se vertieron los componentes en un segundo recipiente en el que se habían pesado las partículas de ETPU de antemano. Directamente a continuación se llenaron las partículas en el segundo recipiente con el sistema de PU durante 30 s, se aplanaron uniformemente y se dejaron en el molde hasta el endurecimiento. Se extrajeron de las planchas de prueba así producidas cuerpos de prueba en los que se realizaron pruebas mecánicas.

Ejemplo comparativo 4

30 Según la tabla 1 se pesaron y homogeneizaron los componentes juntos con la excepción de los prepolímeros. Este componente A se calentó hasta 50°C en una cámara calorífera. Entonces tuvo lugar la adición de prepolímero a temperatura ambiente y una mezcla intensiva de 10 segundos. Directamente a continuación se llenó el sistema en un molde de plancha de prueba de metal templado a 50°C y se dejó en el molde hasta el endurecimiento. Se extrajeron de las planchas de prueba así producidas cuerpos de prueba en los que se realizaron pruebas mecánicas.

Ejemplo comparativo 5

35 Según la tabla 1 se pesaron y homogeneizaron los componentes juntos con la excepción de los prepolímeros. Este componente A se calentó hasta 50°C en una cámara calorífera. Entonces tuvo lugar la adición de prepolímero a temperatura ambiente y una mezcla intensiva de 10 segundos. Directamente a continuación se llenó el sistema en un molde de plancha de prueba de metal templado a 50°C y se dejó en el molde hasta el endurecimiento. Se extrajeron de las planchas de prueba así producidas cuerpos de prueba en los que se realizaron pruebas mecánicas.

Propiedades de los productos obtenidos

Tabla 2

	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 5
Densidad	290	310	300	300
Resistencia a la tracción	2816	1087	700	1400

ES 2 612 859 T3

Alargamiento a la rotura	190	126	100	n.d.
--------------------------	-----	-----	-----	------

Densidad peso volumétrico de la plancha de prueba [kg/m³]

Resistencia a la tracción resistencia a la tracción [kPa] según la norma DIN EN ISO 527-1

Alargamiento a la rotura alargamiento a la rotura en [%] de rotura según la norma DIN EN ISO 527-1

5 n. d. no determinado

A partir de la tabla 2 puede reconocerse que los ejemplos según la invención en el mismo intervalo de baja densidad de 300 g/l +/- 10 g/l presentan una resistencia a la tracción más alta que sistemas comparables. Los valores de alargamiento a la rotura son igualmente mejores en las muestras según la invención.

Tabla 3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Densidad	215	270	175	275
Resistencia a la tracción	1793	3047	264	2400
Rebote	53	52	53	33

10

Densidad peso volumétrico de la plancha de prueba [kg/m³]

Resistencia a la tracción resistencia a la tracción [kPa] según la norma DIN EN ISO 527-1

Rebote elasticidad de rebote [%] según la norma DIN EN ISO 8307

15 La tabla 3 muestra que los ejemplos según la invención incluso a bajas densidades presentan mejores resistencias a la tracción y elasticidades de rebote. A partir de los ejemplos comparativos 1, 2 y 5 no se pudieron producir muestras revisables en este intervalo de densidad bajo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Espuma de combinación, que contiene una matriz de espuma de poliuretano y partículas espumadas de poliuretano termoplástico contenidas en la misma, en la que la matriz y las partículas en cada caso se componen de componentes de polioliol y componentes de poliisocianato, caracterizada porque al menos el 50% en peso de los componentes de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos y al menos el 50% en peso de los componentes de poliisocianato de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos, en la que la matriz es completamente de célula abierta y las partículas espumadas contenidas en la matriz son al menos parcialmente de célula cerrada.
- 10 2. Espuma de combinación según la reivindicación 1, caracterizada porque al menos el 60% en peso del componente de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos y al menos el 60% en peso del componente de poliisocianato de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos.
- 15 3. Espuma de combinación según la reivindicación 2, caracterizada porque al menos el 65% en peso del componente de polioliol de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos y al menos el 85% en peso del componente de poliisocianatos de la matriz y las partículas que conforman la unidad estructural son idénticos.
4. Espuma de combinación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque las partículas espumadas presentan un diámetro de desde 0,1 mm hasta 10 cm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 cm y tienen forma de esfera o elipse.
- 20 5. Espuma de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las partículas espumadas presentan una densidad de desde 0,005 hasta 0,50 g/cm³.
6. Espuma de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el poliuretano termoplástico de las partículas espumadas y de la espuma de poliuretano de la matriz se basa en politetrahidrofurano con un peso molecular promedio en número de desde 600 hasta 2500 g/mol.
- 25 7. Espuma de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el poliuretano termoplástico de las partículas espumadas y de la espuma de poliuretano de la matriz se basa en poliésteralcohol con un peso molecular promedio en número de desde 500 hasta 2500 g/mol.
8. Espuma de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la matriz es un material esponjado con una densidad de desde 0,03 hasta 0,8 g/cm³.
- 30 9. Espuma de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque en la espuma de combinación están presentes la matriz y las partículas en una razón en peso en el intervalo de desde 0,1 hasta 10:1.
10. Uso de una espuma de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 9 como suela de zapato, sillín de bicicleta, rellenos, en componentes de exterior e interior de automóviles, en pelotas y aparatos de deporte o como recubrimiento de fondo, en particular para áreas de deporte, pistas de atletismo, pabellones deportivos, parques infantiles y aceras.
- 35 11. Procedimiento para la producción de espumas de combinación según una de las reivindicaciones 1 a 9 a través de la reacción de los componentes de polioliol y los componentes de poliisocianato que forman la matriz de espuma de poliuretano así como, dado el caso, agentes de extensión de cadena, agentes reticulantes, catalizadores, agentes propelentes, aditivos adicionales o mezclas de los mismos en presencia de las partículas espumantes o espumadas a partir de poliuretano termoplástico.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque no se emplea ningún agente propelente externo.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque se produce, en primer lugar a partir de los componentes de poliisocianato y componentes de polioliol de la matriz así como, dado el caso, agentes de extensión de cadena, agentes reticulantes, catalizadores, aditivos adicionales o mezclas de los mismos, un prepolímero de isocianato con un contenido en NCO de desde el 1 hasta el 20% en peso y a continuación se mezcla el prepolímero de isocianato con las partículas espumadas de poliuretano termoplástico y se deja endurecerse la sustancia compuesta por el efecto del agua.