

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 947**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2013 PCT/EP2013/075878**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095438**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13802360 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2935388**

54 Título: **Artículos poliuretánicos moldeados hechos de poliéster-poliuretano, resistentes a la hidrólisis**

30 Prioridad:

19.12.2012 EP 12198027

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAMM, ANDRE y
ORTALDA, MARCO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 947 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

Artículos poliuretánicos moldeados hechos de poliéster-poliuretano, resistentes a la hidrólisis

5 La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de artículos poliuretánicos moldeados en el cual se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) polioli que contiene poliesteroles, (c) opcionalmente agentes propelentes, (d) agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación, (e) catalizador de amina (contiene
10 opcionalmente otros catalizadores), (f) líquido iónico, (g) carbodiimida de la fórmula general $Z-N=C=N-Z$, en la cual Z representa un residuo orgánico y el átomo de nitrógeno del grupo de carbodiimida $-N=C=N-$ está enlazado con un átomo de carbono terciario o con un átomo de carbono de un sistema aromático, el cual en las posiciones del anillo que son adyacentes al enlace C-N en el sistema aromático tiene un residuo orgánico enlazado al sistema aromático
15 por medio de un átomo de carbono secundario o terciario, y opcionalmente (h) otros adyuvantes y/o aditivos, para formar una mezcla de reacción, se ponen en un molde y se hacen reaccionar para formar un artículo poliuretánico moldeado, en cuyo caso la relación molar de líquido iónico a catalizador de amina es de 0,1 : 1 a 3,0 : 1. La presente invención se refiere además a artículos poliuretánicos moldeados que pueden obtenerse de acuerdo con un procedimiento de este tipo, así como al uso de estos artículos poliuretánicos moldeados como suelas de zapatos, principalmente para zapatos de seguridad.

20 Los poliésteres-poliuretanos se usan, por ejemplo, como elastómeros compactos o espumados, por ejemplo en aplicaciones de calzado. En tal caso, los poliésteres-poliuretanos tienen mejores propiedades mecánicas en comparación con los poliésteres-poliuretanos. Además, los PESOL-poliuretanos muestran una mejor resistencia al hinchamiento frente a sustancias orgánicas tales como, por ejemplo, iso-octano. Esta resistencia a hinchamiento es un requisito importante para la aplicación en calzado de seguridad y puede no cumplirse por el poliéster-poliuretano. La desventaja de los poliésteres-poliuretanos es que son propensos a la hidrólisis en un entorno húmedo caliente.

25 Habitualmente, para la preparación de poliuretanos a base de poliesteroles se emplean poliesteroles que se obtienen mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos de C4 a C6 con alcoholes polifuncionales. Pero estos poliuretanos tienen la desventaja de que presentan solamente una estabilidad insuficiente ante la hidrólisis. Para mejorar la estabilidad ante la hidrólisis de poliuretanos a base de poliesteroles se reemplazan estos ácidos dicarboxílicos de C4 a C6 por ácidos dicarboxílicos más hidrófugos. De esta manera, el documento US 2005124711 describe poliésteres-poliuretanos microcelulares hechos de poliesteroles que se obtienen a partir de ácidos grasos diméricos.

30 El documento WO 2004/050735 describe el uso de poliesteroles a base de una combinación de un ácido orto-ftálico y un ácido dicarboxílico con 8-12 átomos de carbono para el mejoramiento de la estabilidad frente a la hidrólisis.

35 Una desventaja de estos poliésteres con estabilidad mejorada frente a la hidrólisis es que las materias primas empleadas son costosas. Además, las propiedades mecánicas son peores en comparación con los poliuretanos a base de poliesteroles clásicos que se obtienen por policondensación de ácidos dicarboxílicos de C4 a C6 con alcoholes polifuncionales. Finalmente, al reemplazar los poliesteroles clásicos por soluciones de acuerdo con el documento US 2005124711 o el documento WO 2004/050735, aumenta el hinchamiento por iso-octano debido a su polaridad más baja, por lo cual estas soluciones son adecuadas solamente de manera condicionada para la fabricación de zapatos de seguridad.

40 En el documento DE 100 63 497 se divulga un procedimiento en el cual se utilizan ésteres de ácidos carboxílicos mono- o polibásicos en relaciones sub-estequiométricas al catalizador de amina empleado con el fin de mejorar la estabilidad ante la hidrólisis. La desventaja del procedimiento divulgado aquí es que el mejoramiento de la estabilidad ante la hidrólisis es solamente de corta duración (aproximadamente 9 días a 70 °C y 95% de humedad relativa).

La estabilidad ante la hidrólisis de poliésteres-poliuretanos puede mejorarse ostensiblemente agregando aditivos como carbodiimidias. Tales materiales se encuentran disponibles comercialmente bajo nombres comerciales como, por ejemplo, Elastostab® o Stabaxol®.

45 Igualmente se conoce que el empleo de líquidos iónicos en poliésteres-poliuretanos puede mejorar las propiedades antiestáticas. Esto se divulga a manera de ejemplo en el documento WO 2007/090755. En los ejemplos se emplea también un catalizador de amina y carbodiimida; en este caso, la relación molar del líquido iónico al catalizador de amina es de 4 : 1.

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar poliuretanos a base de poliesteroles que presenten una estabilidad mejorada ante la hidrólisis y propiedades mecánicas sobresalientes, que sean adecuados principalmente como material de suela para calzado de seguridad.

55 El objetivo de la invención pudo lograrse mediante un artículo poliuretánico moldeado que puede fabricarse según un procedimiento en el cual se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) polioli que contiene poliesteroles, (c) opcionalmente agentes propelentes, (d) agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación, (e) catalizador de amina, (f) líquido iónico, (g) carbodiimida de la fórmula general $Z-N=C=N-Z$, en la cual Z representa un residuo orgánico

5 y el átomo de nitrógeno del grupo carbodiimida $-N=C=N-$ está enlazado a un átomo de carbono terciario o a un átomo de carbono de un sistema aromático que tiene en las posiciones de anillo adyacentes al enlace C-N en el sistema aromático un residuo orgánico enlazado al sistema aromático a través de un átomo de carbono secundario o terciario y opcionalmente (h) otros adyuvantes y/o aditivos para formar una mezcla de reacción, se ponen en un molde y se hacen reaccionar para obtener un artículo moldeado hecho de espuma de poliuretano, en cuyo caso la relación molar del líquido iónico a catalizador de amina es de 0,1 : 1 a 3,0 : 1.

10 Los artículos poliuretánicos moldeados de la invención son principalmente elastómeros. Estos comprenden elastómeros compactos de poliuretano, también denominados resinas de moldeo y espumas poliuretánicas elastoméricas, preferiblemente espumas integrales de poliuretano. Por una espuma poliuretánica elastomérica en el contexto de esta invención se entienden espumas poliuretánicas según la norma DIN 7726, las cuales no presentan, después de una breve deformación en 50% del espesor según la norma DIN 53 577 después de 10 minutos, una deformación remanente por encima del 2% de su espesor de partida. Como espumas integrales de poliuretano en el contexto de la invención se entienden espumas de poliuretano de acuerdo con la norma DIN 7726 que tienen una zona de borde que tiene una densidad más alta que el núcleo dependiendo del procedimiento de moldeo. La densidad total cruda determinada por el núcleo de la zona de borde se encuentra en este caso, de preferencia, por encima de 150 g/L a 850 g/L, preferiblemente de 180 g/L bis 750 g/L, de modo particularmente preferido de 200 g/L a 650 g/L. La densidad de los elastómeros más compactos de poliuretano se encuentra en más de 850 g/L a 1400 g/L, de preferencia de 900 a 1300g/l y principalmente de 950 a 1200 g/L.

20 Los poliisocianatos (a) orgánicos y/o modificados, usados para la fabricación de artículos poliuretánicos moldeados según la invención, comprenden los isocianatos (componente a-1) bi- o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, conocidos del estado de la técnica, así como mezclas cualesquiera de los mismos. Son ejemplos el diisocianato de metandifenilo monomérico (MMDI), tal como diisocianato de 4,4'-metandifenilo, diisocianato de 2,4'-metandifenilo, las mezclas de diisocianatos de metandifenilo monoméricos y homólogos de núcleo superior del diisocianato de metanodifenilo (MDI polímero), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,4-tolueno (TDI) o mezclas de los isocianatos mencionados.

25 Preferiblemente se usa 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferiblemente pueden contener 0 a 20 % en peso de 2,4'-MDI y pequeñas cantidades, de hasta 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. También pueden emplearse pequeñas cantidades de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI polímero). La cantidad total de estos poliisocianatos de alta funcionalidad no debe sobrepasar 5% en peso del isocianato empleado.

30 El componente de poliisocianato (a) se emplea preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar los poliisocianatos (a-1) descritos previamente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a alrededor de 80 °C, con polioles (a-2), para formar un prepolímero.

35 Los polioles (a-2) son conocidos por el especialista y se describen a manera de ejemplo en el "Kunststoffhandbuch" [Manual de plásticos], volumen 7, "Polyurethane", editorial Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. En este caso, en calidad de polioles (a-2) se emplean preferiblemente los poliesteres descritos en b).

Opcionalmente, a los poliesteres mencionados se adicionan extensores de cadena o agentes de reticulación habituales durante la preparación de los prepolímeros de isocianato. Tales sustancias se describen en lo sucesivo en el literal f).

40 Los polioles (b) contienen poliesteres. Como poliesteres se emplean poliesteres con al menos dos átomos de hidrógeno que sean reactivos frente a grupos isocianato. Los poliesteres presentan preferiblemente un peso molecular medio de número de más de 450 g/mol, de modo particularmente preferido de más de 500 a menos de 6.000 g/mol y principalmente de 600 a 3.500 g/mol.

45 Los poliésteres-polioles pueden prepararse a manera de ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia ácidos dicarboxílicos alifáticos con 2 a 10 átomos de carbono y de modo particularmente preferido 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihídricos, de preferencia dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se toman en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse tanto individualmente como también en mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden emplearse los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. De preferencia se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidad, por ejemplo, de 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y principalmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes dihidricos y polihídricos, principalmente dioles, son: etandiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se usan etandiol, dietilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol y 1,6-hexandiol. Además pueden

emplearse otros poliésteres-poliolos de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico.

5 Para la preparación de los poliésteres-poliolos pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o sus derivados con alcoholes polihídricos, sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas
 10 inerte como, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros en el material fundido a temperaturas de 150 a 250°C, de preferencia 180 a 220°C, opcionalmente a presión reducida hasta el índice ácido deseado que preferiblemente es de menos de 10, de modo particularmente preferido de menos de 2. De acuerdo con una forma preferida de realización, se policondensa como mezcla de esterificación a las temperaturas mencionadas
 15 antes, hasta un índice ácido de 80 a 30, de preferencia 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 toman en consideración a manera de 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 también puede realizarse en forma líquida en presencia de diluyentes y/o solventes tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la preparación de los poliésteres-poliolos se policondensan los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados y alcoholes polihídricos, de manera ventajosa en relación molar de 1 :1 a 1,8, de preferencia 1 :1,05 a 1,2.

Los poliésteres-poliolos obtenidos tienen de preferencia una funcionalidad de 2 a 4, principalmente de 2 a 3, y un peso molecular medio de número de 480 a 3000, de preferencia 1000 a 3000 g/mol.

20 Como poliesteroles son adecuados además poliesteroles modificados con polímeros, de preferencia poliesteroles injertados. Estos son los denominados poliesteroles poliméricos que habitualmente presentan un contenido de polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 55 % en peso, de modo particularmente preferido de 15 a 50 % en peso y principalmente de 20 a 40 % en peso. Estos poliesteroles poliméricos se describen a manera de ejemplo en los documentos WO 05/098763 y EPA-250 351 y habitualmente se preparan
 25 mediante polimerización por radicales libres de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida en un poliesterol que sirven como base de injerto. Las cadenas laterales se generan en general transfiriendo los radicales desde las cadenas poliméricas crecientes a poliesteroles o poliéteroles. El poliesterol polímero contiene además de los copolímeros de injerto de manera preponderante los homopolímeros de las olefinas, dispersados en el poliesterol no modificado.

30 En una forma preferida de realización, como monómeros se usan acrilonitrilo, estireno, preferiblemente acrilonitrilo y estireno. Los monómeros se polimerizan opcionalmente en presencia de otros monómeros, de un macrómero, es decir de un poliol insaturado, que pueden polimerizarse por radicales libres, de un moderador y empleando un iniciador de radicales libres, casi siempre compuestos azoicos o de peróxido, en un poliesterol o polieterol como fase continua. Este procedimiento se describe a manera de ejemplo en los documentos DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351,
 35 US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537.

40 Durante la polimerización por radicales libres se incorporan los macrómeros a la cadena del copolímero. De esta manera se forman copolímeros de bloques con un bloque de poliéster y un bloque de poli(acrilonitrilo)-estireno, los cuales actúan como promotores de fase en el área interfacial de la fase continua y la fase dispersa y suprime la aglomeración de las partículas de poliesterol polímero. La fracción de los macrómeros habitualmente es de 1 a 20 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la preparación de los poliolos polímeros.

Si está contenido poliol polímero, de preferencia éste se presenta conjuntamente con otros poliesteroles. De modo particularmente preferido, la fracción de poliol polímero es de más de 5 % en peso, respecto del peso total del componente (b). Los poliesteroles polímeros pueden estar contenidos a manera de ejemplo, respecto del peso total del componente (b), en una cantidad de 7 a 90 % en peso, o de 11 a 80 % en peso.

45 Además de los poliesteroles, en calidad de poliolos (b) también pueden emplearse otros poliolos con un peso molecular medio de número de más de 500 g/mol, por ejemplo poliéteroles. Pero en este caso la fracción de los otros poliolos es de preferencia de menos de 40% en peso, de modo particularmente preferido de menos de 20% en peso, de modo muy particularmente preferido de menos de 10% en peso y principalmente 0% en peso, respecto del peso total de poliesteroles y los otros poliolos.

50 Además, en la fabricación de artículos moldeados de espuma poliuretánica se encuentran presentes propelentes c). Estos propelentes c) pueden contener agua. Como propelentes c), además de agua también pueden emplearse adicionalmente compuestos con efecto químico y/o físico conocidos en términos generales. Por propelentes químicos se entienden compuestos que forman productos gaseosos mediante la reacción con isocianato, tales como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por propelentes físicos se entienden compuestos que se disuelven o se emulsionan en
 55 las sustancias iniciales de la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. Estos son, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, clorofluorocarbano, y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorocarbonos, tales como

Solkane® 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC. En una forma preferida de realización, como propelente se emplea una mezcla que contiene al menos uno de estos propelentes y agua, principalmente agua como propelente único. Si no se emplea agua como propelente, de preferencia se usan exclusivamente propelentes físicos.

5 El contenido de agua en una forma preferida de realización es de 0,1 a 2 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,5 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,3 a 1,2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a) a h).

En otra forma preferida de realización, a la reacción de los componentes a) a h), en calidad de propelente adicional se agregan microesferas huecas que contienen el propelente físico. Las microesferas huecas también pueden emplearse en mezcla con los propelentes previamente mencionados.

10 Las microesferas huecas se componen habitualmente de una envoltura hecha de polímero termoplástico y en el núcleo están llenas de una sustancia líquida con punto bajo de ebullición, a base de alcanos. La fabricación de tales microesferas huecas se describe por ejemplo en el documento US 3 615 972. Las microesferas huecas tienen en general un diámetro de 5 a 50 µm. Ejemplos de microesferas huecas adecuadas pueden obtenerse bajo el nombre comercial Expancell® de la compañía Akzo Nobel.

15 Las microesferas huecas se adicionan en términos generales en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, respecto del peso total de los componentes b), c) y d).

20 Como agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación d) se emplean sustancias con un peso molecular de preferencia menor que 450 g/mol, de modo particularmente preferido de 60 a 400 g/mol; los extensores de cadena tienen 2 átomos de hidrógeno que son reactivos frente a los isocianatos y los agentes de reticulación tiene 3 átomos de hidrógeno que son reactivos frente al isocianato. Éstos pueden emplearse de manera preferida individualmente o en forma de mezclas. De preferencia se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares de menos de 400, de modo particularmente preferido de 60 a 300 y principalmente 60 a 150. Se toman en consideración, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, de preferencia 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,10-decandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol y bis-(2-hidroxiethyl)-hidroquinona, triolea, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y poli (óxidos de alquileo) de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/o de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles previamente mencionados en calidad de moléculas iniciadores. De modo particularmente preferido, como extensores de cadena se emplean (d) monoetilenglicol, 1,4-butandiol, dietilenglicol, glicerina o mezclas de los mismos.

30 Siempre que se usan extensores de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos, éstos se emplean convenientemente en cantidades de 1 a 60 % en peso, de preferencia 1,5 a 50 % en peso y principalmente de 2 a 40 % en peso, respecto del peso de los componentes b) y d).

35 Como catalizadores para la preparación de espumas poliuretánicas se usan preferiblemente compuestos que aceleran mucho la reacción de los polioles (b) y opcionalmente extensores de cadena y/o agentes de reticulación (d) con los poliisocianatos (a) orgánicos, opcionalmente modificados. Estos contienen catalizadores de amina. A manera de ejemplo pueden mencionarse amidinas, tales 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'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexandiamina, pentametil-dietilentriamina, éter etílico de tetrametildiamina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y de preferencia 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. De preferencia, como catalizadores de amina se emplean trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexandiamina, pentametil-dietilentriamina, éter etílico de tetrametil-diamina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo[3,3,0]octano, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano (también denominado trimetildiamina), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y mezclas de los mismos. Principalmente como catalizador de amina se emplea 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano.

45 Además de catalizadores de amina, en calidad de catalizadores también pueden emplearse compuestos con efecto catalítico tales como compuestos orgánicos de metal, de preferencia 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 dialquilo estaño-(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, maleato de dibutil-estaño y diacetato dioctil-estaño, así como carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III) y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. De preferencia se emplean exclusivamente catalizadores de amina.

55 De preferencia se usan 0,001 a 5 % en peso, principalmente 0,05 a 2 % en peso de catalizador o de combinación de catalizadores, respecto del peso del componente b).

Como líquidos iónicos (f) pueden emplearse todos los líquidos iónicos descritos en el documento WO 2007/090755, individualmente o en mezclas cualesquiera. En el contexto de la invención, los líquidos iónicos presentan de preferencia cationes a base de heterociclos aromáticos como piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, pirazolinio, imidazolio, tiazolio, oxazolio, pirrolidinio e imidazolidinio. De modo particularmente preferido, los líquidos iónicos de la invención tienen iones seleccionados del grupo que contiene 1,2,3-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,3,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,3-dibutil-2-metilimidazolio, 1,3-dibutilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-bencil-3-metilimidazolio, 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1-butil-2-etil-5-metilimidazolio, 1-butil-2-etilimidazolio, 1-butil-2-metilimidazolio, 1-butil-3,4,5-trimetilimidazolio, 1-butil-3,4-dimetilimidazolio, 1-butil-3-etilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butil-4-metilimidazolio, 1-butilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-dodecil-3-metilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-hexadecil-2,3-dimetilimidazolio, 1-hexadecil-3-metilimidazolio, 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-2-etilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-fenilpropil-3-metilimidazolio, 1-propil-2,3-dimetilimidazolio, 1-tetradecil-3-metilimidazolio, 2,3-dimetilimidazolio, 2-etil-3,4-dimetilimidazolio, 3,4-dimetilimidazolio, 1,2-dimetilpiridinio, guanidinio, hexametilguanidinio, N,N,N',N'-tetrametil-N"-etilguanidinio, N-pentametil-N-isopropilguanidinio, N-pentametil-N-propilguanidinio, benciltrifenilfosfonio, tetrabutilfosfonio, trihexil(tetradecil)fosfonio y triiso-butil(metil)fosfonio.

Aniones típicos de líquidos iónicos son acetato, fosfinato de bis(2,4,4-trimetilpentilo), borato de bis(malonato), borato de bis(oxalato), fosfinato de bis(pentafluoroetilo), borato de bis(ftalato), borato de bis(salicilato), imidato de bis(trifluorometansulfonilo), imidato de bis(trifluorometil), borato, bromuro, bromoaluminato, carbonato, cloroaluminato, sulfonato de decilbenceno, diclorocuprato, dicianamida, sulfonato de didecibenceno, sulfonato de didodecibenceno, fosfato de dietilo, dihidrofosfato, sulfonato de dodecibenceno, sulfato de etilo, sulfonato de etilo, fluoruro, hexafluorofosfato, hidrocarbonato, hidrofosfato, hidrosulfato, hidrosulfito, yoduro, sulfato de metilo, sulfonato de metilo, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato, tetracianoborato, tetrafluoroborato, borato de tetrakis(hidrosulfato), borato de tetrakis(metilsulfonato), tiocianato, tosilato, triclorozincato, trifluoroacetato, sulfonato de trifluorometilo, trifluorofosfato de tris(heptafluoropropilo), trifluorofosfato de tris(nonafluorobutilo), trifluorofosfato de tris(pentafluoroetilo), trifluorofosfato de tris(pentafluoroetilsulfonilo).

Aniones particularmente preferidos son hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tiocianato y dicianamida, sulfato de etilo, fosfato de etilo, sulfato de metilo, bromuro, yoduro, sulfonato de p-tolueno y sulfonato de metano, principalmente a base de sulfato de etilo, tiocianato o dicianamida.

Como líquidos iónicos en el contexto de la invención de modo particularmente preferido se usan cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio, tetra-fluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, tetra-fluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, trifluorometansulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, trifluorometansulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazoliobis(trifluorometansulfonil)imida, 1-butil-3-metilimidazoliobis(trifluorometansulfonil)imida, hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, sulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio-, o-tolueno y dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio, dimetilfosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio-p-toluenosulfonato, y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.

Como líquidos iónicos en el contexto de la invención se prefieren además metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio.

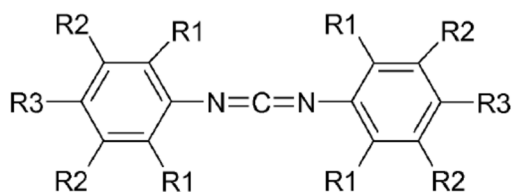
En el contexto de la invención, de modo muy particularmente preferido, como líquidos iónicos se usan etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio. Como líquidos iónicos principalmente se usan etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio o dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio.

El líquido iónico (f) se emplea de preferencia en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en peso, de preferencia 0,3 a 3,5 % en peso y principalmente de 0,4 a 3,0 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b) a (h). En este caso es esencial para la invención que la relación molar del líquido iónico (f) a catalizador de amina (e) sea de 0,1 : 1 a 3,0 : 1, de preferencia 0,25 : 1 a 2,5 : 1 y de modo particularmente preferido de 0,5 : 1 a 2,0 : 1.

Como carbodiimida (g) se emplea un compuesto de la fórmula general $Z-N=C=N-Z$, en la cual Z representa un residuo orgánico y el átomo de nitrógeno del grupo carbodiimida $-N=C=N-$ está enlazado a un átomo de carbono terciario o un átomo de carbono de un sistema aromático el cual tiene un residuo enlazado al sistema aromático por medio de un átomo de carbono secundario o terciario en las posiciones de anillo adyacentes al enlace de C-N en el sistema aromático. Ejemplos de residuos Z adecuados son grupos de ter.-butilo, grupos de iso-propilo y grupos arilo sustituidos con grupos estéricamente impedidos.

Ha demostrado ser ventajoso si como grupo estéricamente impedidos se usa un grupo fenilo que esté sustituido por sustituyentes en las posiciones 2,6; los sustituyentes son a su vez grupos estéricamente impedidos como, por ejemplo, grupos de ter-butilo o preferiblemente grupos de iso-propilo.

5 En una forma preferida de realización, como carbodiimida (b) estéricamente impedida se usa un compuesto según la fórmula general (1),



1

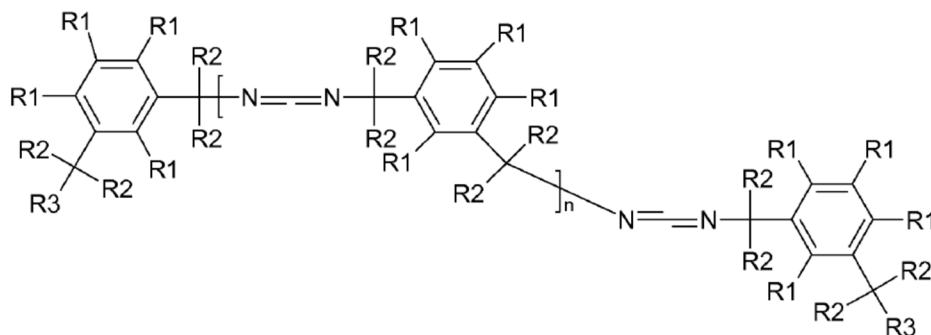
en la cual R1 representa un grupo isopropilo o isobutilo o una mezcla de los mismos y R2 a R3 representan un átomo de hidrógeno o un residuo orgánico.

En la fórmula 1, R2 es preferiblemente un átomo de hidrógeno.

10 En la fórmula 1, R3 es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un residuo de 1-metil-1-fenil-etilo, de fenoxi o de ter-butilo.

En la fórmula 1 R1 es de modo particularmente preferido un residuo de isopropilo.

En una forma preferida de realización, como carbodiimida (b) estéricamente impedida se usa un compuesto de acuerdo con la fórmula general (2),



2

15 en la cual R1 es igual o diferente y significa un residuo orgánico, preferiblemente un átomo de hidrógeno,

20 R2 es igual o diferente y significa un residuo de alquilo, preferiblemente un grupo metilo, y R3 es igual o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un residuo de alquilo o se selecciona del grupo de los residuos -NCO, -NHCONHR4, -NHCONR4R5 y -NHCOOR6; R4 y R5 son iguales o diferentes y significan un residuo de alquilo, cicloalquilo o aralquilo y R6 es igual a R4 o un residuo de alcopoliolioxialquileno y n es un número entero de 0 a 10.

Poliisocianatos modificados con uretonimina o carbodiimida, habituales en el comercio, tal como se encuentran disponibles bajo los nombres comerciales Lupranat® MM103, en el contexto de esta invención no entran a los compuestos definidos antes de la fórmula general Z-N=C=N-Z.

25 Tales carbodiimidas se emplean por ejemplo para mejorar las propiedades de hidrólisis. Tales carbodiimidas son conocidas y se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Elastostab H01 o Stabaxol I.

A la mezcla de reacción para la preparación de espumas de poliuretano también pueden adicionarse opcionalmente además auxiliares y/o aditivos (h). A manera de ejemplo pueden mencionarse agentes de separación, agentes de carga, colorantes, pigmentos, agentes de protección de hidrólisis, sustancias absorbentes de olores y sustancias con efecto fungistático y/o bacteriostático.

5 Como agentes de separación adecuados pueden mencionarse a manera de ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácido graso 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 principalmente agentes de separación internos como ésteres y/o amidas de ácido carboxílico, preparados 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 bifuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, tal como se divulgan a manera de ejemplo en el documento EP 153 639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tal como se divulgan a manera de ejemplo en el documento DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y opcionalmente un ácido carboxílico, tal como se divulgan a manera de ejemplo en el documento US 4 764 537. Las mezclas de reacción según la invención de preferencia no contienen otros agentes de separación.

15 Como materiales de carga, materiales de carga con efecto principalmente de refuerzo, pueden entenderse los materiales de carga conocidos per se, habituales orgánicos e inorgánicos, agentes de refuerzo, agentes de lastre, agentes de recubrimiento, etc. En particular pueden mencionarse a manera de ejemplo: materiales de carga inorgánicos como minerales de silicato, por ejemplo filosilicatos como antigorita, bentonita, serpentina, hornablenda, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos de metal como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro; sales metálicas como creta y barita, y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc y vidrio, entre otros. De preferencia se usan caolín (China Clay), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio. Como materiales de carga orgánicos se toman en consideración a manera de ejemplo: negro de humo, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros injertados así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliésteres a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbón.

25 Los materiales de carga orgánicos y orgánicos pueden usarse individualmente o como mezclas y se adicionan a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, de preferencia 1 a 40 % en peso, respecto del peso de los componentes a) a (h).

En calidad de agente protector de hidrólisis pueden emplearse agentes protectores de hidrólisis habituales tales como epóxidos y oxazolidinas.

30 En el procedimiento de la invención se mezclan entre sí los componentes de partida (a) a (h) en tales cantidades que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (b), (c) y (d) es de 1 : 0,8 a 1 : 1,25, de preferencia 1 : 0,9 a 1 : 1,15. En este caso, una relación de 1:1 corresponde a un índice de isocianato de 100. Por índice de isocianato en el contexto de la presente invención se entiende la relación estequiométrica de grupos isocianato grupos reactivos con isocianato, multiplicada por 100.

35 Para la preparación de las resinas poliuretánicas de moldeo se mezclan los componentes de sistema de resina poliuretánica de moldeo, de preferencia a temperaturas de 30 a 90 °C, de modo particularmente preferido de 40 a 80 °C, más preferiblemente 45 a 70 °C y principalmente a 50 a 60 °C. Esta mezcla se endurece luego, de preferencia en un molde, para obtener una resina poliuretánicas de moldeo. Las temperaturas de moldeo son habitualmente de 0 a 130 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C y de modo particularmente preferido de 80 a 110 °C. La mezcla de los componentes habitualmente se efectúa en máquinas de baja presión. Para un mejoramiento adicional de las propiedades mecánicas después de desmoldar, las resinas poliuretánicas de moldeo terminadas pueden acondicionarse con posterioridad a temperaturas elevadas, por ejemplo de 50 a 120 °C, de preferencia de 60 a 110 °C y principalmente 80 a 100 °C y un lapso habitualmente de 10 a 24 horas. En tal caso la mezcla de reacción para la preparación de las resinas poliuretánicas de moldeo no contiene esencialmente propelente (c). "Esencialmente sin propelente" significa que no se adiciona propelente extrajo. Pero opcionalmente el polirol puede tener a manera de ejemplo cantidades pequeñas de agua dependiendo de la preparación. Los compuestos con grupos reactivos frente al isocianato contienen de preferencia agentes de secado, por ejemplo zeolitas con el fin de impedir la acumulación de agua en los componentes y de esta manera un espumado de los poliuretanos.

50 Las resinas poliuretánicas de moldeo según la invención se emplean de preferencia como piezas industriales en aplicaciones industriales o agrícolas, por ejemplo rollos o rodillos o como piezas industriales en la industria minera, como por ejemplo tamices.

55 Los artículos moldeados de espuma poliuretánica según la invención se producen preferiblemente según el procedimiento one-shot (una sola descarga) con ayuda de tecnología de baja presión o de alta presión en moldes cerrados, con control conveniente de temperatura. Los moldes están compuestos habitualmente de metal, por ejemplo aluminio o acero. Estos procedimientos son descritos a manera de ejemplo por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff" [Espuma integral], editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1975, o en "Kunststoff-handbuch", volumen 7, Poliuretanos, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

5 Los componentes de partida (a) a (h) se mezclan además de preferencia a una temperatura de 15 a 90 °C, de modo particularmente preferido de 25 a 55 °C y la mezcla de reacción se lleva al molde opcionalmente a presión elevada. La mezcla puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador o de un tornillo de agitación o a alta presión en el llamado procedimiento de inyección a contracorriente. La temperatura del molde es convenientemente de 20 a 160 °C, de preferencia 30 a 120 °C, de modo particularmente preferido de 30 a 60 °C. En el contexto de la invención la mezcla de los componentes a) a h) a conversiones de reacción menores a 90% respecto de los grupos isocianato se denomina mezcla de reacción.

10 La cantidad de la mezcla de reacción introducido en el molde se mide de tal manera que los artículos moldeados obtenidos, principalmente la espuma integral, tienen una densidad de preferencia de 150 g/L a 850 g/L, preferiblemente de 180 g/L a 750 g/L, de modo particularmente preferido de 200 g/L a 700 g/L y principalmente de 200 a 650 g/L. Los grados de condensación para la preparación de las espumas integrales de poliuretano según la invención se encuentran en el intervalo de 1,1 a 8,5, de preferencia de 1,6 a 7,0.

15 Los artículos moldeados de espuma de poliuretano según la invención se emplean de preferencia como suelas de zapatos y de modo particularmente preferido como (entre)suelas, por ejemplo para zapatos de calle, zapatos deportivos, sandalias y botas. Además, las espumas poliuretánicas de la invención pueden usarse en el sector interno de medios de transporte, por ejemplo en autos como volantes, apoya-cabezas o botones de control o como apoyabrazos de las sillas. Otras posibilidades de uso son los apoyabrazos para sillas o como sillas de motocicletas. Las resinas poliuretánicas de moldeo pueden emplearse, por ejemplo, como suelas de zapatos externas o como sellantes. El artículo poli británico moldeado de la invención se emplea principalmente como suela de zapato, de preferencia para zapatos de seguridad. En este caso, pueden ser suelas compactas tal como suelas espumadas, principalmente espumas integrales de poliuretano.

A continuación la invención debe aclararse por medio de ejemplos:

Materias primas usadas:

25 Polioli 1: poliéster-polioli a base de ácido adípico, dietilenglicol y monoetilenglicol con un índice de OH de 56 mg KOH/g

Polioli 2: poliéster a base de ácido adípico, 1,4-butandiol y monoetilenglicol con un índice de OH de 56 mg KOH/g

Cat: trietilendiamina al 33% disuelta en monoetilenglicol (Lupragen® N203)

KV: Monoetilenglicol

Stabi 1: estabilizante de celda Dabco DC 193 de la compañía Air Products

Stabi 2: estabilizante de celda Tegostab B 8443

30 HS: Elastostab H01® de la compañía BASF Polyurethanes GmbH, carbodiimida de acuerdo con la fórmula general 2

IL: etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazol

ISO: ISO 187/3 de la compañía BASF Polyurethanes GmbH; prepolímeros de isocianato a base de 4,4'-mDI, MDI modificado con carbodiimida y poliésteres-poliolios con un contenido de NCO de 16,2%

FRD: Free Rise Density o densidad de la espuma en caso de expansión libre

35 FTD: densidad de la pieza moldeada

Las formulaciones, ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención han sido preparados de acuerdo con las siguientes tablas. El tratamiento para los artículos poliuretánicos espumados moldeados se efectuó en una máquina de presión baja EMB F20, y la temperatura de la mezcla de polioli y del isocianato fue de aproximadamente 45 °C. Los materiales compactos fueron tratados mediante una máquina de baja presión de la compañía DESMA.

40 La relación óptima de mezcla entre polioli y el componente de isocianato se determinó por medio de un ensayo de penetración el cual pertenece al estado de la técnica en la industria del calzado. Después que la relación de mezcla óptima se hubo determinado, una masa correspondiente de material se puso en un molde con el fin de fabricar placas de ensayo.

45 Los materiales fueron acondicionados al menos durante 2 días at Lima normal antes de la caracterización mecánica. En tal caso se midió la resistencia a la tracción según la norma DIN 53504. Para determinar las propiedades de hidrólisis se almacenaron las muestras fabricadas según la norma DIN 53504, a 70°C y 95% de humedad relativa del aire y se midió la resistencia a la tracción de las muestras después de 7, 14 y 21 días de envejecimiento por hidrólisis (plazo 7d HL; plazo 14 d HL y plazo 21 d HL).

ES 2 625 947 T3

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	B1
Poliol 1	90,000	89,109	89,374	88,750	88,123	86,250	85,000	84,158	87,871
KV	7,500	7,426	7,500	7,500	7,500	7,500	7,500	7,426	7,426
Cat	1,800	1,782	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,782	1,782
IL	0,000	0,000	0,625	1,250	1,877	3,750	5,000	4,950	1,238
Stabi 1	0,250	0,248	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,248	0,248
HS	0,000	0,990	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,990	0,990
Agua	0,450	0,446	0,450	0,450	0,450	0,450	0,450	0,446	0,446
Relación molar IL: Cat	0	0	0,5:1	1:1	1,5:1	3:1	4:1	4:1	1:1
ISO	187/3	187/3	187/3	187/3	187/3	187/3	187/3	187/3	187/3

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	B1
Óptimo (Índice)	93	96	97	96	93	97	96	95	96
Índice de inicio [s]	6	6	5	5	5	5	5	5	6
FRD [g/L]	297	281	286	286	283	278	275	281	286
FTD [g/L]	550	550	550	550	550	550	550	550	550
Dureza [Shore A]	47	49	47	45	40	40	41	40	47
Resistencia a la tracción [N/mm ²]	6,0	6,6	6,0	6,9	5,9	6,0	6,2	6,7	6,5
Estiramiento [%]	411	423	403	428	424	419	413	422	453
Plazo 7 d HL [N/mm ²] (% inicial)	7,2 (120)	7,6 (115)	6,9 (115)	6,7 (97)	6,8 (115)	6,3 (105)	6,8 (110)	7,5 (112)	7,8 (120)
Plazo 14 d HL [N/mm ²] (% inicial)	3,0 (50)	4,9 (74)	2,5 (41)	2,9 (42)	3,1 (52)	3,1 (52)	2,8 (45)	5,0 (75)	6,3 (97)
Plazo 21 d HL [N/mm ²] (%inicial)	0,6 (10)	1,4 (20)	0,6 (10)	0,8 (12)	0,7 (12)	0,5 (8)	0,6 (10)	1,3 (19)	2,9 (45)

5 Tal como es evidente de los ejemplos comparativos V1, V3 a V7, una variación de la relación molar del catalizador de amina al líquido iónico no conduce a un mejoramiento de las propiedades de hidrólisis. De los ejemplos V2 y V8 es evidente que el empleo de un agente protector de hidrólisis de carbodiimida (Elastostab® H01) conduce a un mejoramiento de las propiedades de hidrólisis. De manera sorprendente se ha encontrado en B1 que una relación molar específica del catalizador de amina al líquido iónico en combinación con un protector de hidrólisis a base de una carbodiimida conduce a una estabilidad ostensiblemente mejorada ante la hidrólisis.

10 El efecto de la relación molar del líquido iónico al catalizador de amina debe aclararse en los siguientes ejemplos. El tratamiento se efectuó de manera análoga a los ensayos antes indicados.

	V9	B2	B3	B4	B5
Poliol 2	91,060	90,610	90,210	89,310	88,260
KV	5,750	5,750	5,750	5,750	5,750
Cat	2,100	2,100	2,100	2,100	2,100
IL	0,000	0,450	0,850	1,750	2,800
Stabi 2	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300
HS	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Agua	0,290	0,290	0,290	0,290	0,290
Relación molar IL:Cat	0	0,31:1	0,58:1	1,20:1	1,92:1
ISO	187/3	187/3	187/3	187/3	187/3

	V9	B2	B3	B4	B5
Óptimo (Índice)	99	98	99	98	99
Índice de inicio [s]	8	8	7	7	7
FRD [g/L]	445	418	405	392	391
FTD [g/L]	600	600	600	600	600
Dureza [Shore A]	52	48	47	47	45
Resistencia a la tracción [N/mm ²]	8,1	8,2	7,9	7,7	7,7
Estiramiento[%]	446	458	454	461	456
Plazo 7d HL [N/mm ²] (%inicial)	9,0 (111)	9,1 (111)	9,0 (114)	9,1 (118)	9,3 (121)

ES 2 625 947 T3

	V9	B2	B3	B4	B5
Plazo 14d HL [N/mm ²] (%inicial)	6,1 (76)	6,7 (82)	8,1 (103)	8,2 (106)	7,1 (92)

- 5 Los ejemplos V9 y B2 a B5 muestran que la estabilidad ante la hidrólisis tiene un máximo principalmente a una relación molar del líquido iónico al catalizador de amina de aproximadamente 1:1. Además, los ejemplos revelan que la variación de la relación molar del líquido iónico al catalizador de amina en el intervalo de 0,1 : 1 a 3,0 : 1 conduce a un mejoramiento de la estabilidad ante la hidrólisis. El efecto puede observarse no solamente en caso de elastómeros espumados sino también de elastómeros compactos. Esto debe aclararse en los siguientes ejemplos. En este caso, la cantidad indicada de agua corresponde a la cantidad de agua contenida en el componente de polioliol dependiendo de la preparación que es de aproximadamente 0,048 partes en peso de agua, respecto del peso total de polioliol, extensor de cadena, catalizador, líquido iónico y estabilizante de hidrólisis:

	V10	B6	B7	B8
Poliol 2	94,943	94,540	94,140	93,744
KV	2,624	2,612	2,599	2,587
Cat	1,908	1,899	1,890	1,881
IL	0,000	0,428	0,851	1,270
HS	0,477	0,475	0,473	0,470
Agua	0,048	0,047	0,047	0,047
Relación molar IL: Cat	0	0,32:1	0,65:1	0,97:1
ISO	187/3	187/3	187/3	187/3

10

	V10	B6	B7	B8
Óptimo (Índice)	99	99	99	99
FRD [g/L]	975	1090	1090	1053
FTD [g/L]	1,14	1,14	1,14	1,14
Dureza [Shore A]	64	63	62	59
Resistencia a la tracción [N/mm ²]	19,8	20,3	18,4	15,6
Estiramiento[%]	648	602	632	602
Plazo 7d HL [N/mm ²] (%inicial)	24,0 (121)	22,7 (112)	23,3 (127)	20,8 (133)
PLAZO 14d HL [N/mm ²] (%inicial)	14,3 (72)	18,2 (90)	17,3 (94)	15,6 (100)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de artículos poliuretánicos moldeados en el cual se mezclan

a) poliisocianatos orgánicos con

b) poliol que contiene poliesteres,

5 c) opcionalmente propelentes,

d) extensores de cadena y/o agentes de reticulación,

e) catalizador de amina,

f) líquido iónico,

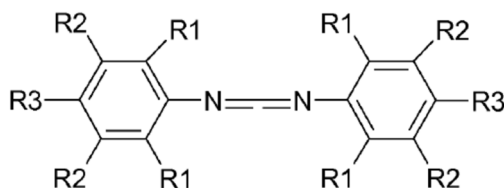
10 g) carbodiimida de la fórmula general Z-N=C=N-Z, en la cual Z representa un residuo orgánico y el átomo de nitrógeno del grupo carbodiimida -N=C=N- está enlazado a un átomo de carbono terciario o a un átomo de carbono de un sistema aromático el cual tiene un residuo orgánico enlazado al sistema aromático mediante un átomo de carbono secundario o terciario en las posiciones de anillo adyacentes al enlace de C-N en el sistema aromático y opcionalmente

h) otros auxiliares y/o aditivos,

15 para formar una mezcla de reacción, se ponen en un molde y se deja reaccionar para formar un artículo poliuretánico moldeado,

en cuyo caso la relación molar del líquido iónico catalizador de amina es de 0,1 : 1 a 3,0 : 1.

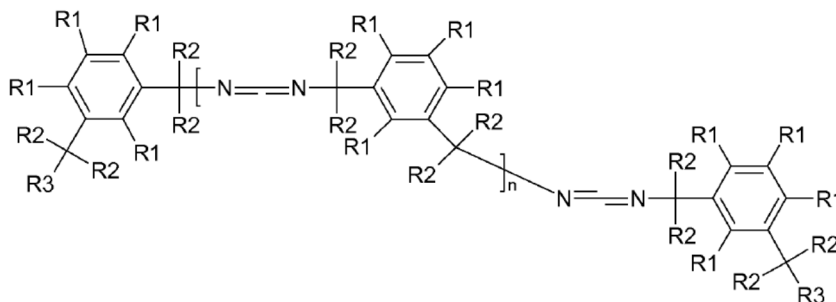
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de carbodiimida (g) se usa un compuesto de acuerdo con la fórmula general (1)



1

20 en la cual R1 representa un grupo isopropilo o isobutilo y R2 a R3 representan un átomo de hidrógeno o un residuo orgánico.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de carbodiimida (g) se usa un compuesto de acuerdo con la fórmula general (2)



2

25 en la cual R1 es igual o diferente y significa un residuo orgánico, preferiblemente un átomo de hidrógeno, R2 es igual o diferente y significa un residuo alquilo, preferiblemente un grupo metilo, y

R3 es igual o diferente y significa un átomo de hidrógeno, un residuo alquilo o se selecciona del grupo de los residuos -NCO, -NHCONHR₄, -NHCONR₄R₅ y -NHCOOR₆; R₄ y R₅ son iguales o diferentes y significan un residuo alquilo, cicloalquilo o aralquilo; R₆ es igual a R₄ o es un residuo de alcoxipolioxialquileo y n es un número entero de 0 a 10.

- 5 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la carbodiimida presentan grupos reactivos frente a los isocyanatos.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la carbodiimida es una carbodiimida oligomérica con 2 a 10 grupos de carbodiimida.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la carbodiimida presentan grupos de poliéter que pueden lograrse mediante polimerización de óxido de alquileo.
- 10 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador de amina se selecciona del grupo compuesto por trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexandiamina, pentametil-dietilentriamina, éter etílico de tetrametil-diamina, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) así como mezclas de estas aminas terciarias.
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el líquido iónico se selecciona del grupo compuesto por cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, metilsulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio, dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio, tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, p-toluenosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio así como dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio, dimetilfosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, p-toluenosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, y hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio así como mezclas de los mismos.
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el líquido iónico está contenido en un 0,3 a 3,5 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b) a (h).
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el poliéster en el componente (b) es un poliéster que puede obtenerse mediante condensación de ácidos dicarboxílicos con 4 a 10 átomos de C con al menos un alcohol bifuncional y/o trifuncional.
11. Artículos poliuretánicos moldeados que pueden obtenerse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 35 12. Artículo poliuretánico moldeado de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el artículo poliuretánico moldeado es una espuma integral de poliuretano con una densidad de 150 a 850 g/L.
13. Artículo poliuretánico moldeado de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado el artículo poliuretánico moldeado es un elastómero compacto de poliuretano con una densidad de más de 850 g/L a 1400 g/L.
14. Uso de un artículo poliuretánico moldeado de acuerdo con la reivindicación 12 como suela de zapato.