

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 482**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2014 PCT/EP2014/061072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14730462 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 3013879**

54 Título: **Cuerpos moldeados de poliuretano resistentes a la hidrólisis**

30 Prioridad:

28.06.2013 EP 13174414

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOROODIAN, AMIR y
HE, YAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 643 482 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

Cuerpos moldeados de poliuretano resistentes a la hidrólisis

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados de poliuretano con una densidad de 150 a 850 g/L en el cual se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente al isocianato, que comprenden poliesterol (b1) y al menos un compuesto (b2), que puede obtenerse mediante alcoxilación de bisfenol A como iniciador con óxido de propileno (c) propelente, (d) catalizador, y (e) dado el caso otros adyuvantes y/o aditivos para producir una mezcla de reacción, se ponen en un molde y se dejan reaccionar para formar un cuerpo moldeado de poliuretano. Además, la presente invención se refiere a cuerpos moldeados de poliuretano que pueden obtenerse de acuerdo con un procedimiento de este tipo, así como al uso de estos cuerpos moldeados como volantes de conducción, sillas, porta-brazos y principalmente como suelas de zapatos.

10 Los cuerpos moldeados hechos de poliuretanos espumado son conocidos y pueden emplearse para las más diversas aplicaciones. En la mayoría de las aplicaciones, estos se preparan a base de poliéteres o poliésteres como polioles. En este caso, los poliuretanos de poliéster presentan, en comparación con los poliuretanos de poliéter, mejores propiedades mecánicas. Además, los poliuretanos de PESOL (poliuretanos a base de poliesterol) presentan una resistencia mejorada al hinchamiento frente a las sustancias orgánicas como, por ejemplo, iso-octano. Esta resistencia al hinchamiento es un requisito importante para una aplicación como zapatos de seguridad y puede no cumplirse por el poliuretano de poliéter. Una desventaja de los poliuretanos de poliéster es que estos son susceptibles a la hidrólisis en un ambiente cálido y húmedo. En tal caso, ante todo, se ven afectadas las espumas debido a su gran área de superficie en comparación con el volumen.

15 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 polihídricos. Estos poliuretanos tienen, sin embargo, la desventaja de que presentan una estabilidad sólo insuficiente ante la hidrólisis. Para mejorar la estabilidad frente a la hidrólisis de los poliuretanos a base de poliesteroles se reemplazan, por ejemplo, estos ácidos dicarboxílicos de C4 a C6 por ácidos dicarboxílicos más hidrófugos. De esta manera, la publicación US 2005124711 describe poliuretanos de poliéster microcelulares que se obtienen de poliesteroles, los cuales se obtienen a partir de ácidos grasos diméricos.

20 La publicación US 2011/0190406 describe el empleo de bisfenol A como diol para la preparación de poliesteroles y su empleo en la fabricación de suelas de zapatos, pero no se discuten las propiedades de hidrólisis de las suelas de zapatos.

25 La publicación 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 mejorar la estabilidad ante la hidrólisis. La publicación WO 03/070801 A1 divulga espumas de poliuretano con una densidad de 250 a 700 g/L (reivindicación 8), que se usan para la fabricación de suelas de zapatos (página 1, renglones 5-6) y los cuales presentan una muy buena resistencia a la hidrólisis (página 9, renglones 14-21). Una desventaja de estos poliésteres con estabilidad mejorada ante la hidrólisis es que las materias primas empleadas son caras. Además, las propiedades mecánicas se empeoran frente a 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 la publicación US 2005124711 por la publicación WO 2004/050735, aumenta el hinchamiento de iso-octano debido a su polaridad más baja, por lo cual estas soluciones son adecuados solamente de manera limitada para la fabricación de zapatos de seguridad.

30 Fue objeto de la presente invención proporcionar cuerpos moldeados de poliuretano, elastoméricos, principalmente espumas integrales de poliuretano, elastoméricas, a base de poliesteroles que tuvieran una estabilidad mejorada a la hidrólisis y propiedades mecánicas sobresalientes, las cuales fueran adecuadas principalmente como material de suela para zapatos de seguridad.

35 El objeto de acuerdo con la invención pudo lograrse mediante un cuerpo moldeado de poliuretano, elastomérico, con una densidad de 150 a 850 g/L, capaz de fabricarse de acuerdo con un procedimiento en el cual se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianato, que contienen poliesterol (b1) y al menos un compuesto (b2) que puede obtenerse por alcoxilación de bisfenol A como iniciador con óxido de propileno (c) propelente, (d) catalizador, y (e) dado el caso otros materiales adyuvantes y/o aditivos para obtener una mezcla de reacción, se ponen en un molde y se dejan reaccionar hasta obtener un cuerpo moldeado de poliuretano.

40 Los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención son espumas de poliuretanos elastoméricas, de preferencia espumas integrales de poliuretano. Por una espuma de poliuretano elastomérico en el contexto de esta invención se entienden espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 la cual después de una deformación breve en un 50% del grosor, de acuerdo con la norma DIN 53 577 después de 10 minutos no presenta deformación remanente por encima del 5% de su grosor original. Como espumas integrales de poliuretano, en el sentido de la

invención, se entienden espumas de poliuretanos según la norma DIN 7726 con una zona periférica que debido al procedimiento de moldeo presenta una densidad superior a la del núcleo. La densidad aparente total determinada sobre el núcleo y la zona periférica se encuentra en este caso entre 150 g/L y 850 g/L, preferiblemente entre 180 g/L a 750 g/L, de modo particularmente preferido entre 200 g/L a 650 g/L.

5 Los poliisocianatos (a) orgánicos y/o modificados, usados para la fabricación de los cuerpos moldeados de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención, comprenden los isocianatos (componente a-1) alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, bi- o polifuncionales, conocidos del estado de la técnica, así como mezclas cualesquiera de los mismos. Ejemplos son difenil-diisocianato de metano monomérico (MMDI), tales como diisocianato de difenil-4,4'-metano, diisocianato de difenil-2,4'-metano, las mezclas de diisocianatos de difenil-metano monoméricos y homólogos del diisocianato de difenil-metano con más de dos núcleos (MDI polimérico), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI) o mezclas de los isocianatos mencionados.

15 Preferiblemente se usa 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferiblemente puede contener 0 a 20 % en peso de 2,4'-MDI y pequeñas cantidades, hasta aproximadamente 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. También pueden emplearse cantidades pequeñas de poliisocianato de polifenileno-polimetileno (MDI polimérico). La cantidad total de estos poliisocianatos altamente funcionales no debe exceder el 5% en peso del isocianato empleado.

20 El componente poliisocianato (a) se emplea preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Éstos 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 compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno (a-2) reactivos frente a isocianato, para obtener un prepolímero.

25 Tales compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno (a-2) que son reactivos frente a isocianato son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en el "Kunststoffhandbuch [Manual de plásticos], volumen 7, Poliuretanos", editorial Carl Hanser Verlag, 3ª. Edición, 1993, capítulo 3.1. De preferencia se emplean en este caso los poliesteres descritos en b).

30 Los polioles (b) contienen poliesteres (b1) y al menos un compuesto (b2) que puede obtenerse por alcoxilación de una molécula iniciadora aromática. Como poliesteres se emplean poliesteres que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a grupos isocianato. Los poliesteres presentan preferentemente un peso molecular medio en número de más de 450 g/mol, de modo particularmente preferido de más de 500 hasta menos de 8.000 g/mol y principalmente de 600 a 3.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 4, principalmente de 2 a 3.

35 Los polioles de poliéster (b1) pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia ácidos dicarboxílicos alifáticos con 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 cuenta, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse en este caso tanto de manera individual como también en mezclas entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden emplearse los correspondientes derivados del ácido carboxílico, por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico y alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. De preferencia se usan mezclas de ácido dicarboxílico compuestas por ácido succínico, glutárico y adípico en proporciones por ejemplo de 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y principalmente de ácido adípico. Ejemplos de alcoholes dihidricos y polihídricos, principalmente dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. De preferencia se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además pueden emplearse polioles de poliésteres compuestos de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico.

40 Para preparar los polioles de poliéster (b1) pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos, y/o sus derivados, orgánicos, por ejemplo aromáticos y de preferencia alifáticos y alcoholes polihídricos, sin catalizador, o de preferencia en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas inerte tal 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, dado el caso a presión reducida, hasta el índice ácido deseado que preferentemente es inferior a 10, de modo particularmente preferido inferior a 2. Según una forma preferida de realización, se policondensa como mezcla de esterificación a las temperaturas antes mencionadas hasta un índice ácido de 80 a 30, de preferencia 40 a 30, a presión normal y a continuación a una presión inferior a 500 mbares, de preferencia 50 a 150 mbares. Como catalizadores de esterificación se toman en cuenta, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. Sin embargo, la policondensación también puede realizarse en fase líquida, en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la preparación de los polioles de poliéster, se policondensan los ácidos

poli-carboxílicos orgánicos y/o sus derivados y alcoholes polihídricos, ventajosamente en proporción molar de 1 :1 a 1,8, de preferencia 1:1,05 a 1,2.

5 Como poliesteroles (b1) son adecuados además los poliesteroles modificados con polímeros, de preferencia poliesteroles injertados. Se trata del llamado poliesterol polimérico que habitualmente presenta un contenido de polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 55 % en peso, de modo particularmente preferible de 15 a 50 % en peso y principalmente 20 a 40 % en peso. Estos poliesteroles poliméricos se describen, por ejemplo, en la publicación WO 05/098763 y en la publicación EP-A-250 351 y habitualmente se preparan 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 sirve como base del injerto. Las cadenas laterales se forman en términos generales mediante transferencia de los radicales de las cadenas poliméricas crecientes a los poliesteroles o poliéteroles. El poliesterol polimérico contiene, además del copolímero injertado, de manera preponderante los homopolímeros de las olefinas dispersados en el poliesterol no modificado.

15 En una forma preferida de realización, como monómeros se usan acrilonitrilo, estireno, preferiblemente acrilonitrilo y estireno. Los monómeros se polimerizan dado el caso en presencia de otros monómeros, un macrómero, es decir un poliol insaturado, polimerizable por radicales libres, un moderador y empleando un iniciador de radicales libres, casi siempre compuestos azoicos o peroxidicos, en un poliesterol o polieterol como fase continua. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en las publicaciones DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537.

20 Durante la polimerización por radicales libres se incorporan los macrómeros a la cadena del copolímero. De esta manera se forman copolímeros en bloque con un bloque de poliéster y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, que actúan como compatibilizadores de fase en la interfase de la fase continua y la fase dispersada, y suprimen la aglomeración de las partículas del poliesterol polimérico. La fracción de los macrómeros es habitualmente de 1 a 20 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la preparación del poliol polimérico.

25 Si está contenido poliesterol polimérico, de preferencia éste está presente junto con otros poliesteroles. De manera particularmente preferida la fracción de poliol polimérico es superior a 5 % en peso, respecto del peso total del componente (b). Los poliesteroles poliméricos pueden estar contenidos, por ejemplo, respecto del peso total del componente (b), en una cantidad de 7 a 90 % en peso, o de 11 a 80 % en peso.

30 Además de los poliesteroles (b1), se emplea el compuesto (b2) que puede obtenerse mediante alcoxilación de una molécula aromática iniciadora. Según la longitud de la cadena, ésta puede caer en la definición de los compuestos poliméricos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianatos o de los extensores de cadena y dado el caso de los agentes de reticulación. Como molécula aromática iniciadora son adecuados en este caso, por ejemplo, fenilendiamina, diamina de 2,3-, 2,4- y 2,6-tolueno (TDA), 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano (MDA), MDA polimérico, y bisfenoles.

35 La molécula aromática iniciadora presenta de preferencia dos anillos de benceno y de manera particularmente preferida es un bisfenol o un derivado de un bisfenol. En tal caso, en el sentido de la invención, por derivados deben entenderse compuestos en los cuales los átomos de hidrógeno enlazados a átomos de C aromáticos o alifáticos se reemplazan por átomos de halógeno o residuos de hidrocarburos tales como residuos de alquilo o arilo. Estos residuos de hidrocarburo pueden estar sin sustituir o sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno, oxígeno, azufre o fósforo. Estos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas.

40 Bisfenoles comprenden bisfenol A, bisfenol AF, bisfenol AP, bisfenol BP, bisfenol C, bisfenol E, bisfenol F, bisfenol FL, bisfenol G, bisfenol M, bisfenol P, bisfenol PH, bisfenol S, bisfenol TMC y bisfenol Z. De modo particularmente preferido se emplean bisfenol A y/o bisfenol S y principalmente bisfenol A como molécula aromática iniciadora.

45 Los compuestos (b2) se obtienen mediante alcoxilación de bisfenol A como iniciador con óxido de propileno. Por ejemplo, pueden obtenerse como catalizadores mediante polimerización aniónica de bisfenol A con óxido de propileno empleando hidróxidos de metal alcalino tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, o alcóxidos de metal alcalino como, por ejemplo, metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio.

50 Compuestos (b2) de acuerdo con la invención, que pueden obtenerse por alcoxilación de bisfenol como iniciador con óxido de propileno, tienen de preferencia un índice de hidroxilo de 80 a 400 mg de KOH/g, de modo particularmente preferido de 100 a 320 mg de KOH/g y principalmente 120 a 250 mg de KOH/g. Los productos de alcoxilación de bisfenol A como iniciador con óxido de propileno se venden bajo el nombre comercial SynFac® por Milliken Chemical. En este caso, la fracción del componente (b2), respecto del peso total del componente (b), es de preferencia de 0,01 a 10 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,1 a 6 % en peso y principalmente de 0,5 a 4 % en peso.

55 Además de los poliesteroles (b1) y el compuesto (b2), que puede obtenerse mediante alcoxilación de bisfenol A como iniciador con óxido de propileno, también pueden emplearse otros polioles, habituales en la química de poliuretanos, con un peso molecular promedio de número superior a 500 g/mol, por ejemplo poliéteroles. Sin embargo, en tal caso la fracción de los otros polioles es preferentemente inferior a 40% en peso, de modo particularmente preferido inferior

a 20% en peso, de modo muy particularmente preferido inferior a 10% en peso, todavía más preferiblemente inferior a 5% en peso y especialmente 0% en peso respecto del peso total de poliésteroles (b) y los otros polioles.

Además, los compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianato pueden contener los llamados agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación. Como agentes extensores de cadena y/o agentes de reticulación se entienden sustancias con un peso molecular preferentemente inferior a 450 g/mol, de modo particularmente preferido de 60 a 400 g/mol, en cuyo caso los extensores de cadena presentan 2 átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianato y los agentes de reticulación presentan 3 átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianato. Estos pueden emplearse preferiblemente de manera individual o en forma de mezclas. De preferencia se emplean dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, de modo particularmente preferido de 60 a 300 y principalmente de 60 a 150. Se toman en cuenta, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos que tienen 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-hidroxietil)-hidroquinona, trioles tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilopropano, 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 antes mencionados como moléculas iniciadores. De modo particularmente preferido como extensores de cadena (f) se emplean monoetilenglicol, 1,4-butandiol, dietilenglicol, glicerina o mezclas de los mismos.

Si 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 2 a 40 % en peso, respecto del peso del componente b).

Además, en la fabricación de cuerpos moldeados de espumas de poliuretanos se encuentran presentes propelentes c). Estos propelentes c) pueden contener agua. Como propelentes c) pueden emplearse, además de agua, adicionalmente compuestos conocidos con efecto químico y/o físico. Como propelentes químicos se entienden compuestos que forman productos gaseosos por la reacción con el isocianato tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por propelentes físicos se entienden compuestos que se disuelven o se emulsionan en las materias primas para la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación del poliuretano. Estos son, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como, por ejemplo, alcanos perfluorados tales como perfluorohexano, clorofluorocarbonos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos que tienen 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 único propelente. Si no se usa agua como propelente, de preferencia se usan exclusivamente propelentes físicos.

En una forma preferida de realización, el contenido de agua 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 (e).

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

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

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 f).

Como catalizadores (d) para la preparación de las espumas de poliuretanos se usan preferiblemente compuestos que aceleran mucho la reacción de los compuestos (b), que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianatos, con los poliisocianatos (a) orgánicos, opcionalmente modificados. Pueden mencionarse, 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'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina, pentametildietiltriamina, éter tetrametil-diaminoetilico, 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, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Igualmente se toman en cuenta compuestos órgano-metálicos, 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 dialquiloestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de

bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos órgano-metálicos pueden emplearse solos o preferentemente en combinación con aminas muy básicas. De preferencia como catalizadores (d) se emplean exclusivamente catalizadores de amina.

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

A la mezcla de reacción para la preparación de las espumas de poliuretanos opcionalmente también pueden adicionarse agentes adyuvantes y/o aditivos (e). Pueden mencionarse, por ejemplo, desmoldantes, agentes de carga, colorantes, pigmentos, inhibidores de hidrólisis, sustancias absorbentes de olor y sustancias con efecto fungistático y/o bacteriostático.

10 Como desmoldantes adecuados pueden mencionarse, por ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácido graso con polisocianatos, sales de polisiloxanos que contienen grupos amino y ácidos grasos, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados que tienen al menos ocho átomos de C y aminas terciarias, así como principalmente desmoldantes internos tales 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 que tiene al
15 menos 10 átomos de C con alcanolaminas al menos difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, tales como se divulgan, por ejemplo, en la publicación EP 153 639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tales como se divulgan, por ejemplo, en la publicación DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto de imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y opcionalmente un ácido carboxílico tal como se divulgan, por ejemplo, en la publicación US 4 764
20 537. De preferencia las mezclas de reacción de acuerdo con la invención no contienen otros desmoldantes.

Como materiales de carga, principalmente materiales de carga con efecto de refuerzo, pueden entenderse materiales de relleno, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de recubrimiento, etc. orgánicos e inorgánicos, que son habituales, conocidos per se. En particular pueden mencionarse, por ejemplo: materiales de carga inorgánicos como minerales silíceos, por ejemplo filosilicatos como antigorita, bentonita, serpentina, hornblenda, 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 así como vidrio, entre otros. Preferentemente se usan caolín (China Clay o arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio. Como agentes de carga orgánicos se toman en cuenta, por ejemplo: negro de carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo polímeros injertados así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbono.
25

Los materiales de carga inorgánicos 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 (e).
30

35 La estabilidad ante la hidrólisis de poliuretanos de poliéster puede mejorarse ostensiblemente adicionando aditivos tales como carbodiimidas. Tales materiales se encuentran disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales Elastostab™ o Stabaxol™, por ejemplo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan entre sí los componentes de partida (a) a (e) en tales cantidades que la proporción de equivalencia de los grupos NCO de los polisocianatos (a) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (b) y (c) es de 1 : 0,8 a 1 : 1,25, de preferencia de 1 : 0,9 a 1 : 1,15. En tal caso, una proporción de 1 : 1 corresponde a un índice de isocianato de 100. En el contexto de la presente invención, por índice de isocianato se entiende la relación estequiométrica de grupos de isocianato a grupos reactivos con isocianato, multiplicada por 100.
40

También es objeto de la presente invención un cuerpo de poliuretano moldeado que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención.
45

Los cuerpos de poliuretanos moldeados de acuerdo con la invención se preparan preferentemente de acuerdo con el procedimiento one-shot (de una vez) con ayuda de la tecnología de presión baja o de presión alta en moldes cerrados, con temperatura convenientemente regulada. Los moldes se componen habitualmente de metal, por ejemplo aluminio o acero. Estos procedimientos son descritos, por ejemplo, por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff" ["Espuma integral"], editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1975, o en el "Kunststoff-handbuch" ["Manual de plásticos"], volumen 7, Poliuretanos, 3ª. Edición, 1993, capítulo 7.
50

Los componentes de partida (a) a (e) se mezclan para esto preferentemente a una temperatura de 15 a 90 °C, de modo particularmente preferido de 25 a 55 °C y la mezcla de reacción se introduce al molde a presión elevada. La operación de mezcla puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador o de un tornillo agitador o a presión elevada 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
55

invención, la mezcla de los componentes (a) a (e), a conversiones de reacción de menos de 90 % respecto de los grupos isocianato, se denomina mezcla de reacción.

5 La cantidad de la mezcla de reacción introducida al molde se calcula de tal modo que los cuerpos moldeados obtenidos, principalmente la espuma integral, tengan una densidad preferentemente de 150 g/L a 850 g/L, preferiblemente de 180 g/L a 600 g/L, de modo particularmente preferido de 200 g/L a 500 g/L y principalmente de 220 a 400 g/L. Los grados de compactación para la preparación de las espumas integrales de poliuretano en la invención se encuentran en el intervalo de 1,1 a 8,5, de preferencia de 1,6 a 7,0.

10 Los cuerpos moldeados de poliuretanos según la invención se emplean preferentemente como suelas de zapatos y de modo particularmente preferido como (entre-)suelas, por ejemplo para zapatos de calle, zapatos deportivos, sandalias y botas. Las espumas integrales de poliuretanos según la invención se emplean principalmente como entresuelas para zapatos deportivos o como material de suela en zapatos de tacones altos para damas. Además, las espumas de poliuretanos de la invención pueden usarse en la zona interna de los vehículos, por ejemplo en coches, como volantes, apoya-cabezas o botones de control o como apoya-brazos de sillas. Otras posibilidades de uso son como apoyabrazos para sillas o como asientos de motocicleta.

15 La invención se ilustra más adelante por medio de ejemplos.

Ejemplos

Se emplearon los siguientes compuestos:

20 Iso1: prepolímero de isocianato a base de 4.4'-MDI y aproximadamente 10 % en peso, respecto del peso total de los isocianatos empleados para la preparación del prepolímero, de carbodiimida modificada y una mezcla de poliesteroles con una funcionalidad media de 2,21 y un índice de OH de 38 mg de KOH/g a base de ácido adípico, monoetilenglicol, dietilenglicol y glicerina y ftalato de diisotridecilo como aditivo y que tiene un contenido de isocianato de 16,5 % en peso.

25 Iso2: prepolímero de isocianato con un contenido de isocianato de 18,9 % en peso a base de 4.4'-MDI y aproximadamente 10% en peso, respecto del peso total de los isocianatos empleados para la preparación de prepolímero, de MDI modificado con carbodiimida y poliesterol con una funcionalidad de 2,0 y un índice de OH de 56 mg de KOH/g, que puede obtenerse por policondensación de ácido adípico, MEG y completar con butanodiol.

Poliol1: poliesterol a base de ácido adípico, monoetilenglicol, dietilenglicol y glicerina con un índice de OH de 56 mg de KOH/g

Poliol2: polietilenglicol con un índice de OH de 375 mg de KOH/g

30 KV 1: monoetilenglicol

KV 2: 1,4-di-(betahidroxipropil)-bisfenol A

KV3: 1-(betahidroxietil)-4-((2-hidroxietoxi)etil) bisfenol A (Pluriol® BP 30 E)

Kat1: trietilendiamina en monoetilenglicol (33 % en peso)

Aditivo1: 10,10'-OXIBISFENOXIARSIN

35 Aditivo 2: TRI 2-CHLORISOPROPILFOSFATO

Aditivo 3: etosulfato de amonio cuaternario (20 % en peso) en monoetilenglicol

Aditivo 4: polisiloxano

Aditivo 5: glicerina etoxilada, índice de OH 270 mg de KOH/g

40 Las sustancias de partida fueron mezcladas según lo establecido en la Tabla 1 y se introdujeron a un molde cerrado que tenía las dimensiones 20 cm x 20 cm x 1 cm. Todas las indicaciones de cantidades en la Tabla 1 son partes en peso. El índice de isocianato en todos los ejemplos y en los ejemplos comparativos es de 100. Las placas de ensayo obtenidas fueron acondicionadas en condiciones atmosféricas estándar durante 2 días antes de llevar a cabo la caracterización mecánica. En esta se determinaron la dureza, la resiliencia de rebote según la norma DIN 53512, la resistencia a la propagación de desgarro de según la norma DIN ISO 34-1, A, la resistencia a la tracción según la norma DIN 53504 y la elongación a la ruptura según la norma DIN 53543. Para determinar las propiedades de hidrólisis se almacenaron las muestras de ensayo de acuerdo con la norma DIN 53543 a 70°C y 95% de humedad relativa del aire y se midieron la resistencia a la tracción y la elongación a la ruptura de la muestra después de 7, 14, 21 y 28 días

ES 2 643 482 T3

de envejecimiento en condiciones de hidrólisis. Los resultados de estas mediciones se muestran igualmente en la tabla 1.

Tabla 1

	Comparación 1	Ejemplo 1	Comparación 2	Ejemplo 2	Comparación 3
Poliol 1	88,40	88,40	86,83	86,83	86,83
Poliol 2	2,00	2,00	0,00	0,00	0,00
KV 1	4,00	4,00	8,88	8,88	8,88
KV 2	0,00	2,00	0,00	2,00	0,00
KV3					2,00
Kat 1	1,6	1,6	1,00	1,00	1,00
Aditivo 1	0,93	0,93			
Aditivo 2	4,42	4,42			
Aditivo 3	1,04	1,04			
Aditivo 4	0,75	0,75	0,40	0,40	0,40
Aditivo 5	2	2	2,49	2,49	2,49
Agua	0,45	0,45	0,4	0,4	0,4
Iso	Iso 1	Iso 1	Iso 2	Iso 2	Iso 2
Relación de masa	100:81,7	100:83	100:96	100:96,5	100:96,3
Iso	Iso 1	Iso 1	Iso 2	Iso 2	Iso 2
Propiedades:					
Densidad (g/L)	500	500	500	500	500
Dureza (Shore A)	21	21	60	60	60
Resiliencia al rebote (%)	43	41	46	42	40
Resistencia a la propagación de desgarre (N/mm)	3,6	2,9	11,9	12,3	12
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	4,3	3,8	6,6	5,4	6,4
Elongación a la ruptura (%)	471	445	370	372	423
Resistencia a la tracción 7 d			5,9	5,2	4,1
Resistencia a la tracción 14 d	2,6	3,5			1,2
Resistencia a la tracción 21 d			1,1	3,0	0,00
Resistencia a la tracción 28 d			0,6	1,4	0,00
Elongación a la ruptura 7 d	486	496	432	413	
Elongación a la ruptura 14 d	527	505			
Elongación a la ruptura 21 d			84	345	414
Elongación a la ruptura 28 d			33	116	104

- 5 Por medio de los ejemplos puede mostrarse que la adición de polioliol a base de bisfenol-A puede frenar el envejecimiento por hidrólisis a la vez que se mantienen buenas propiedades mecánicas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados de poliuretano con una densidad de 150 a 850 g/L en el cual se mezclan
- a) poliisocianatos orgánicos con
- 5 b) compuestos, que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianato, que contienen poliesterol (b1) y al menos un compuesto (b2) que puede obtenerse por alcoxilación de bisfenol A, como iniciador, con óxido de propileno,
- c) propelente,
 - d) catalizador, y
- 10 e) dado el caso otros adyuvantes y/o aditivos
- para obtener una mezcla de reacción, se ponen en un molde y se dejan reaccionar para obtener un cuerpo moldeado de poliuretano.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto (b2) presenta un índice de hidroxilo de 80 a 400 mg de KOH/g.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el poliesterol (b1) puede obtenerse por condensación de ácidos dicarboxílicos que tienen 4 a 10 átomos de C con un alcohol alifático, difuncional y/o trifuncional.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente (b) contiene, además de los componentes (b1) y (b2), menos de 10% de otros polioles.
- 20 5. Cuerpo moldeado de poliuretano que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Cuerpo moldeado de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el cuerpo moldeado de poliuretano es una suela de zapato.
7. Uso de un cuerpo moldeado de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 5 como suela de zapato.