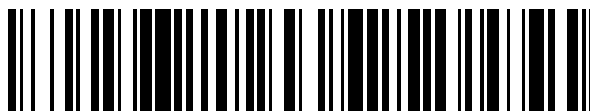


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 734**

51 Int. Cl.:

C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2008 PCT/EP2008/062985**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2009 WO09047149**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2008 E 08804848 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2195363**

54 Título: **Espumas de poliuretano de baja densidad y su uso en suelas**

30 Prioridad:

02.10.2007 EP 07117767

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAMM, ANDRE;
SCHÜTTE, MARKUS;
HASCHKE, HOLGER y
SPITILLI, TONY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 649 734 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

Espumas de poliuretano de baja densidad y su uso en suelas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano con una densidad de 150 a 350 g/l, en el que se mezclan a) prepolímeros de poliisocianato, que pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), poliol (a-2), usándose como poliol (a-2) exclusivamente poli(óxido de propileno) con un peso molecular promediado en número de 1000 a 7000 g/mol y agente alargador de cadena (a-3), b) polieterpolioles con una funcionalidad promedio superior a 2,0, preparados a partir de uno o varios óxidos de alquileo con adición al menos de una molécula iniciadora mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o polimerización catiónica con ácidos de Lewis como catalizadores, c) polieterpolioles poliméricos, d) agente alargador de cadena, e) sistema de catalizador que contiene compuestos organometálicos a base de bismuto en combinación con aminas fuertemente básicas, f) agente expansor que contiene agua y eventualmente g) otros coadyuvantes y/o sustancias de adición para obtener una mezcla de reacción y se cura en un molde para obtener el cuerpo moldeado de poliuretano. Además, la presente invención se refiere a cuerpos moldeados de poliuretano, que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con la invención, y a suelas que contienen cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención.

Otras formas de realización de la presente invención pueden deducirse de las reivindicaciones, de la descripción y de los ejemplos. Se entiende que las características mencionadas anteriormente y las que van a explicarse aún a continuación del objeto de acuerdo con la invención pueden usarse no solo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones sin abandonar el contexto de la invención.

Los cuerpos moldeados de poliuretano elásticos con superficie compacta y núcleo celular, las denominadas espumas integrales blandas de poliuretano, se conocen desde hace tiempo y se usan en diferentes campos. Un uso típico es aquél como suela, por ejemplo para calzado de exterior, calzado deportivo, sandalias y botas. En particular pueden usarse espumas integrales blandas de poliuretano en la fabricación de suelas exteriores, suelas intermedias, plantillas y suelas moldeadas.

Por motivos de comodidad y costes se tiene como objetivo una reducción de las densidades de las piezas moldeadas de poliuretano. A este respecto deben proporcionarse espumas integrales blandas de poliuretano, que a pesar de las bajas densidades presenten propiedades mecánicas suficientes, como dureza y elasticidad, sin embargo también buenas propiedades de procesamiento, como una alta estabilidad dimensional y baja frecuencia de defectos. Habitualmente se ve reforzada de manera adicional la reducción de estas propiedades mediante una proporción de agua elevada en la formulación para la fabricación de estas piezas moldeadas, que sustituye a agentes expansores perjudiciales para el medioambiente. Por este motivo no pudieron prevalecer hasta ahora suelas constituidas por poliuretano (PUR) con densidades inferiores a 300 g/l, por ejemplo para calzado deportivo, frente a materiales competitivos, tales como por ejemplo poli(etileno-co-acetato de vinilo) (EVA).

Para cuerpos moldeados de poliuretano a base de poliésteres se conocen suelas con una densidad inferior a 400 g/l. Así, el documento WO 2005/116101 divulga espumas integrales blandas de poliuretano a base de poliésteres con una densidad inferior a 400 g/l, que pueden obtenerse usando una combinación de poliesterpoliol y poliesterol polimérico. Tales cuerpos moldeados de poliuretano pueden usarse de acuerdo con el documento WO 2005/116101 también como suelas.

Las espumas integrales blandas de poliuretano a base de poliéster muestran sin embargo un comportamiento de envejecimiento mejorable en condiciones calientes y húmedas. Se sabe que espumas integrales blandas de poliuretano a base de poliésteres muestran un comportamiento de envejecimiento frente a la hidrólisis mejorado.

El documento WO 91/17197 divulga que el uso de polioles a base de poli(oxi-tetrametileno) es ventajoso para la preparación de espumas de PU con densidades de 100 a 1000 g/l. El documento EP 1042384 enseña que el uso de poli(oxitetrametileno) y polioles poliméricos mejora claramente las propiedades de procesamiento. Así muestra el documento EP 1042384 que con densidades del 150 a 500 g/l no se producen desprendimientos de película o problemas con la estabilidad dimensional de ningún tipo. El inconveniente de este procedimiento es el precio claramente más alto de poli(oxitetrametileno) en comparación con polioles convencionales, que se preparan a través de reacción catalizada con KOH.

En el documento WO97/44374 se describe el uso de polieterpolioles preparados por medio de catálisis con DMC (a continuación designados también como polieterpolioles DMC) para la fabricación de espumas integrales blandas de poliuretano con densidades de 200 a 350 g/l. Estas espumas integrales blandas de poliuretano pueden usarse también como suelas. El inconveniente de los polieterpolioles DMC es que éstos presentan de manera condicionada por la preparación solo grupos OH secundarios y debido a la baja reactividad pueden usarse exclusivamente en el prepolímero. Los cuerpos moldeados de poliuretano con baja densidad y buenas propiedades mecánicas no pueden obtenerse así.

El documento WO 00/18817 explica la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano de baja densidad usando polieterpolioles DMC con caperuza terminal de óxido de etileno, de manera que se obtienen polioles con grupos OH primarios. Estos polioles pueden usarse tanto en el componente polioliol como también en el prepolímero. El inconveniente de estos polioles es que los polioles DMC con una caperuza terminal de OE se preparan a través de un proceso híbrido costoso.

El documento EP 582 385 divulga espumas integrales blandas de poliuretano con una densidad de 200 a 350 g/l y agua como único agente expansor. La preparación se realiza partiendo de un polieterpolioliol y un prepolímero de isocianato a base de poliisocianatos orgánicos y polieterpolioles. Es desventajoso en las espumas integrales blandas de poliuretano según el documento EP 582385 que éstas presentan malas propiedades mecánicas, tal como una dureza solo limitada y una baja resistencia a la rotura, así como malas propiedades de procesamiento y una mala calidad de película.

Por tanto era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento económico para la fabricación de espumas integrales blandas de poliuretano estables frente a la hidrólisis con una densidad de 150 a 350 g/l y propiedades mecánicas excelentes así como una muy buena procesabilidad.

El objetivo de acuerdo con la invención se soluciona mediante un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano con una densidad de 150 a 350 g/l, en el que se mezclan a) prepolímeros de poliisocianato, que pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), polioliol (a-2), usándose como polioliol (a-2) exclusivamente poli(óxido de propileno) con un peso molecular promediado en número de 1000 a 7000 g/mol y agente alargador de cadena (a-3), b) polieterpolioles con una funcionalidad promedio superior a 2,0, preparados a partir de uno o varios óxidos de alquileo con adición al menos de una molécula iniciadora mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o polimerización catiónica con ácidos de Lewis como catalizadores, c) polieterpolioles poliméricos, d) agente alargador de cadena, e) sistema de catalizador que contiene compuestos organometálicos a base de bismuto en combinación con aminas fuertemente básicas, f) agente expansor que contiene agua y eventualmente g) otros coadyuvantes y/o sustancias de adición para obtener una mezcla de reacción y se cura ésta en un molde.

Además se soluciona el objetivo de acuerdo con la invención mediante espumas integrales blandas de poliuretano, que pueden fabricarse según un procedimiento de acuerdo con la invención.

Como espumas integrales blandas de poliuretano se entiende espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 con núcleo celular y superficie compacta, presentando la zona de borde, de manera condicionada por el proceso de conformación, una densidad más alta que el núcleo. La densidad aparente total promediada a través del núcleo y la zona de borde se encuentra a este respecto en de 150 a 350 g/l, preferentemente de 150 a 300 g/l y en particular de 200 a 300 g/l. En una forma de realización preferente se refiere la invención a espumas integrales blandas de poliuretano a base de poliuretanos con una dureza Asker C en el intervalo de 20-90, preferentemente de 35 a 70 Asker C, en particular de 45 a 60 Asker C, medida según la norma ASTM D 2240. Además presentan las espumas integrales blandas de poliuretano de acuerdo con la invención preferentemente resistencias a la tracción de 0,5 a 10 N/mm², preferentemente de 1 a 5 N/mm², medidas según la norma DIN 53504. Además presentan las espumas integrales blandas de poliuretano de acuerdo con la invención preferentemente un alargamiento del 100 % al 800 %, preferentemente del 180 % al 500 %, medido según la norma DIN 53504. Además presentan las espumas integrales blandas de poliuretano de acuerdo con la invención preferentemente una elasticidad de rebote según la norma DIN 53 512 del 10 % al 60 %. Finalmente presentan las espumas integrales blandas de poliuretano de acuerdo con la invención preferentemente una resistencia al desgarre progresivo de 0,5 a 10 N/mm, preferentemente de 1,0 a 4 N/mm, medida según la norma ASTM D3574.

Los prepolímeros de poliisocianato a) usados para la fabricación de las espumas integrales blandas de poliuretano pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), polioliol (a-2), que contiene polipropileno, y agente alargador de cadena (a-3). Estos prepolímeros de poliisocianato a) pueden obtenerse haciendo reaccionar poliisocianatos (a-1), por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (a-2), que contiene poli(óxido de propileno), y agente alargador de cadena (a-3) para obtener el prepolímero. La proporción de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato se selecciona según esto de modo que el contenido en NCO del prepolímero ascienda a del 8 % al 28 % en peso, preferentemente a del 14 % al 26 % en peso, de manera especialmente preferente a del 16 % al 23 % en peso y en particular a del 16 % al 20 % en peso. Para excluir reacciones secundarias mediante oxígeno del aire, puede realizarse la reacción bajo gas inerte, preferentemente nitrógeno.

Como poliisocianatos (a-1) pueden usarse los isocianatos conocidos por el estado de la técnica alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos di- o polivalentes, así como mezclas discrecionales de los mismos. Ejemplos son 4,4'-difenilmetandiisocianato, las mezclas de difenilmetandiisocianatos monoméricos y homólogos de núcleo superior del difenilmetandiisocianato (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), toluilendiisocianato (TDI), naftalendiisocianato (NDI) o mezclas de los mismos.

Preferentemente se usa 4,4'-MDI y/o HDI. El 4,4'-MDI usado de manera especialmente preferente puede contener cantidades bajas, hasta aproximadamente el 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. Pueden usarse también bajas cantidades de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI bruto). La cantidad total de moléculas de isocianato con una funcionalidad superior a 2 no debía sobrepasar un 5 % en peso de la masa total del isocianato usado.

Como polioliol (a-2) se usan polioles a base de éter, que contienen un 100 % en peso de poli(óxido de propileno), en cada caso con respecto al peso total del polioliol (a-2). La funcionalidad promedio de los polioles usados (a-2) asciende preferentemente a de 1,7 a 3,5, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,8 y el peso molecular promediado en número a de 1000 a 7000 g/mol y en particular de 1750 a 4500 g/mol.

La preparación de los polioles (a-2) se realiza en la mayoría de los casos mediante la adición catalizada de manera básica conocida generalmente de sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular con funcionalidad OH. Como sustancias iniciadoras sirven por ejemplo agua, etilenglicol o propilenglicol o bien glicerol o trimetilolpropano.

Como agentes de alargamiento de cadena (a-3) para el prepolímero son adecuados alcoholes dihidroxilados o trihidroxilados, preferentemente alcoholes dihidroxilados o trihidroxilados ramificados con un peso molecular inferior a 450 g/mol, de manera especialmente preferente inferior a 400 g/mol, en particular inferior a 300 g/mol. La proporción del agente de alargamiento de cadena en el peso total de los prepolímeros de poliisocianato (a) asciende preferentemente a del 0,1 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,5 % al 5 % en peso y en particular a del 2 % al 4 % en peso. Preferentemente contienen los agentes alargadores de cadena (a-3) tripropilenglicol. De manera especialmente preferente se usan como agentes alargadores de cadena (a-3) dipropilenglicol y/o tripropilenglicol así como aductos de dipropilenglicol y/o tripropilenglicol con óxidos de alquileo, preferentemente óxido de propileno, o mezclas de los mismos. En particular se usa como agente de alargamiento de cadena (a-3) exclusivamente tripropilenglicol.

Como polieterpolioles (b) se usan polieterpolioles con una funcionalidad promedio superior a 2,0. Los polieterpolioles adecuados pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio o de potasio, o alcoholatos alcalinos, tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio, o isopropilato de potasio o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tal como pentacloruro de antimonio y eterato de fluoruro de boro como catalizadores y con adición al menos de una molécula iniciadora, que contiene unidos preferentemente de 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos, constituida por uno o varios óxidos de alquileo con preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo.

Los óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse de manera individual, sucesivamente de manera alterna o como mezclas. Como molécula iniciadora se tienen en cuenta por ejemplo agua o alcoholes 2-hidroxilados y 3-hidroxilados, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerol o trimetilolpropano.

Los polieterpolioles, preferentemente polioxiopropileno- y polioxiopropileno-polioxi-etileno-polioles, tienen una funcionalidad promedio de preferentemente 2,01 a 3,50, de manera especialmente preferente de 2,25 a 3,10 y de manera muy especialmente preferente de 2,4 a 2,8. En particular se usan polieterpolioles que se obtuvieron exclusivamente partiendo de moléculas iniciadoras trifuncionales. Los pesos moleculares de los polieterpolioles b) ascienden preferentemente a de 1000 a 10000, de manera especialmente preferente a de 1800 a 8000 y en particular a de 2400 a 6000 g/mol.

Preferentemente se usan polieterpolioles a base de óxido de propileno, que presentan unidades de óxido de etileno unidas de manera terminal. A este respecto asciende el contenido en unidades de óxido de etileno unidas de manera terminal preferentemente a del 10 % al 25 % en peso, con respecto al peso total del polieterpolioliol b).

Como polieterpolioles poliméricos c) se usan polieterpolioles que presentan habitualmente un contenido en polímeros, preferentemente termoplásticos, del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 55 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 % al 55 % en peso y en particular del 40 % al 50 % en peso. Estos polieterpolioles poliméricos se conocen y pueden obtenerse comercialmente y se preparan habitualmente mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados, preferentemente acrilonitrilo, estireno, así como eventualmente de otros monómeros, de un macrómero y eventualmente de un moderador usando un iniciador radicalario, en la mayoría de los casos compuestos azoicos o peroxídicos, en un polieterol como fase continua. El polieterol, que representa la fase continua, se designa con frecuencia como polioliol de soporte. A modo de ejemplo para la preparación de polioles poliméricos pueden mencionarse en este caso los documentos de patente US 4568705, US 5830944, EP 163188, EP 365986, EP 439755, EP 664306, EP 622384, EP 894812 y WO 00/59971.

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

5 Como polioles de soporte se tienen en cuenta todos los polioles a base de poliéter, preferentemente aquéllos tal como se describen en b). Los macrómeros, designados también como estabilizadores, son polieteroles lineales o ramificados con pesos moleculares superiores o iguales a 1000 g/mol, que contienen al menos un grupo terminal, reactivo olefinicamente insaturado. El grupo etilénicamente insaturado puede añadirse a través de la reacción con anhídridos carboxílicos, tal como anhídrido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato así como derivados de isocianato, tales como 3-isopropenil-1,1-dimetilbencil-isocianato, metacrilato de isocianato-etilo, en un poliol ya existente. Otro modo es la preparación de un poliol mediante alcoxidación de óxido de propileno y óxido de etileno usando moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo y una insaturación etilénica. Ejemplos de tales macrómeros se han descrito en los documentos US 4390645, US 5364906, EP 0461800, US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 y US 6013731.

15 Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros conjuntamente en la cadena copolimérica. Debido a ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéter y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, que actúan en la superficie límite de fase continua y fase dispersa como mediador de fases y suprimen la aglomeración de las partículas de poliol polimérico. La proporción de los macrómeros asciende habitualmente a del 1 % al 15 % en peso, preferentemente a del 3 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la fabricación del poliol polimérico.

20 Para la preparación de polioles poliméricos se usan habitualmente moderadores, designados también como agentes de transferencia de cadena. Los moderadores reducen, mediante la transferencia de cadena del radical que crece, el peso molecular de los copolímeros que se forman, de manera que se reduce la reticulación entre las moléculas de polímero, lo que influye en la viscosidad y la estabilidad de la dispersión así como en la capacidad de filtración de los polioles poliméricos. La proporción de los moderadores asciende habitualmente a del 0,5 % al 25 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico. Los moderadores, que se usan habitualmente para la preparación del poliol polimérico, son alcoholes, tales como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos, tales como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, tioglicolatos de 2-etilhexilo, tioglicolatos de metilo, ciclohexilmercaptano así como compuestos de enoléter, morfolinis y α -(benzoiloxi)estireno. Preferentemente se usa alquilmercaptano.

30 Para la iniciación de la polimerización por radicales se usan habitualmente compuestos peroxídicos o azoicos, tal como peróxidos de dibenzoilo, peróxidos de lauroilo, hexanoatos de t-amilperoxi-2-etilo, peróxidos de di-t-butilo, peróxido-carbonatos de diisopropilo, peroxi-2-etil-hexanoatos de t-butilo, perpivalatos de t-butilo, perneo-decanoatos de t-butilo, perbenzoatos de t-butilo, percrotonatos de t-butilo, perisobutiratos de t-butilo, peroxi-1-metilpropanoatos de t-butilo, peroxi-2-etilpentanoatos de t-butilo, peroxioctanoatos de t-butilo y perftalatos de di-t-butilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilos). La proporción de los iniciadores asciende habitualmente a del 0,1 % al 6 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.

40 La polimerización por radicales para la fabricación de polioles poliméricos se realiza debido a la velocidad de reacción de los monómeros así como del tiempo de vida medio de los iniciadores habitualmente a temperaturas de 70 a 150 °C y una presión hasta 2.000 kPa. Las condiciones de reacción preferentes para la fabricación de polioles poliméricos son temperaturas de 80 a 140 °C con una presión de presión atmosférica a 1.500 kPa.

45 Los polioles poliméricos se preparan en procedimientos continuos, usando recipientes agitadores con alimentación y descarga continua, cascadas de recipientes agitadores, reactores tubulares y reactores de bucle con alimentación y descarga continua, o en procedimientos discontinuos, por medio de un reactor discontinuo o de un reactor semi-continuo.

Preferentemente, la proporción de polieterpoliol polimérico (c) es mayor del 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) y (c). Los polieterpolioles poliméricos pueden estar contenidos, con respecto al peso total de los componentes (b) y (c), por ejemplo en una cantidad del 7 % al 90 % en peso, o del 11 % al 80 % en peso.

50 Como agente de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación (d) se usan sustancias con un peso molecular inferior a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 400 g/mol, presentando los agentes alargadores de cadena dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y los agentes de reticulación tres átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Éstos pueden usarse de manera individual o preferentemente en forma de mezclas. Preferentemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, de manera especialmente preferente de 60 a 300 y en particular 60 a 150. Se tienen en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, tales como 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente

monoetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerol, dietanolamina, trietanolamina y trimetilolpropano, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras. De manera especialmente preferente se usan como agente alargador de cadena (d) monoetilenglicol o 1,4-butanodiol. A este respecto asciende la proporción de o bien monoetilenglicol o 1,4-butanodiol en otra forma de realización preferente al menos al 70 % en peso, con respecto al peso total de agente de alargamiento de cadena y/o agente de reticulación (d). En particular se usa una mezcla de monoetilenglicol y 1,4-butanodiol, siendo la proporción en peso de monoetilenglicol y 1,4-butanodiol preferentemente de 1:4 a 4:1.

Siempre que se usen agentes de alargamiento de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos, se usan estos de manera conveniente en cantidades del 1 % al 60 % en peso, preferentemente del 1,5 % al 50 % en peso y en particular del 2 % al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes (b), (c) y (d).

Como catalizadores (e) para la preparación de las espumas de poliuretano se usan preferentemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que contienen átomos de H reactivos del componente (b) y eventualmente (c) con los prepolímeros de poliisocianato (a). Se mencionan por ejemplo amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. Igualmente se tienen en consideración compuestos organometálicos, tales 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 organometálicos pueden usarse en combinación con aminas fuertemente básicas. Se usan sistemas de catalizador libres de estaño, tales como sistemas de catalizador que contienen compuestos organometálicos a base de bismuto en combinación con aminas fuertemente básicas. Tales sistemas de catalizador libres de estaño se han descrito por ejemplo en el documento EP 1720927.

Preferentemente se usan del 0,001 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 2 % en peso de catalizador o bien combinación de catalizadores, con respecto al peso de los componentes (b), (c) y (d).

Además se añaden durante la preparación de espumas integrales blandas de poliuretano agentes expansores (f). Estos agentes expansores contienen agua. Como agentes expansores (f) pueden usarse además de agua aún adicionalmente compuestos generalmente conocidos de acción química y/o física. Por agentes expansores químicos se entiende compuestos que forman mediante reacción con isocianato productos gaseosos, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por agentes expansores físicos se entiende compuestos que se han disuelto o se han emulsionado en las materias primas de la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, tales como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. En una forma de realización preferente se usa agua como único agente expansor.

El contenido en agua asciende en una forma de realización preferente a del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente a del 0,2 % al 1,8 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,3 % al 1,5 % en peso, en particular a del 0,4 % al 1,2 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (f).

En otra forma de realización preferente se añaden a la reacción de los componentes (a) a (f) y eventualmente (g) como agente expansor adicional microesferas huecas, que contienen agente expansor físico. Las microesferas huecas pueden usarse también en mezcla con los agentes expansores químicos y/o agentes expansores físicos adicionales mencionados anteriormente.

Las microesferas huecas están constituidas habitualmente por una envoltura de polímero termoplástico y están rellenas en el núcleo con una sustancia líquida, de bajo punto de ebullición a base de alcanos. La preparación de tales microesferas huecas se ha descrito por ejemplo en el documento US 3 615 972. Las microesferas huecas presentan en general un diámetro de 5 a 50 mm. Ejemplos de microesferas huecas adecuadas pueden obtenerse con el nombre comercial Expancell® de la empresa Akzo Nobel.

Las microesferas huecas se añaden en general en una cantidad del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (f).

A la mezcla de reacción para la preparación de las espumas de poliuretano pueden añadirse eventualmente también aún coadyuvantes y/o sustancias de adición (g). Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores

de espuma, agentes reguladores de célula, agentes de desmoldeo, cargas, colorantes, pigmentos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias absorbedoras de olor y sustancias de acción fungistática y/o bacteriostática.

5 Como sustancias tensioactivas se tienen en consideración, por ejemplo, compuestos que sirvan para el fomento de la homogeneización de las sustancias de partida y eventualmente sean adecuados también para regular la estructura celular. Se mencionan por ejemplo emulsionantes, tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico, y ácido ricinoleico; estabilizadores de
10 espuma, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o bien de ácido ricinoleico, aceite rojo de Turquía y aceite de cacahuete, y agentes reguladores de célula, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora de la acción de emulsión, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma son adecuados además acrilatos oligoméricos con restos polioxialquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las
15 sustancias tensioactivas se usan habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los componentes (b) a (d).

Como agentes de desmoldeo adecuados se mencionan a modo de ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácidos grasos con poliisocianatos, sales de polisiloxanos que contienen grupos amino y ácidos grasos, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados con al menos 8 átomos de C y aminas terciarias así
20 como en particular agentes de desmoldeo internos, tales como ésteres y/o amidas de ácidos carboxílicos, 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 al menos alcanolaminas difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, tal como se divulga por 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
25 se divulga por ejemplo en el documento DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto de imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y eventualmente un ácido carboxílico, tal como se divulga por ejemplo en el documento US 4 764 537.

Como cargas, en particular cargas de acción reforzadora, ha de entenderse las cargas orgánicas e inorgánicas habituales, en sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de revestimiento etc. En particular se
30 mencionan a modo de ejemplo: cargas inorgánicas, tales como minerales silicáticos, por ejemplo silicatos estratificados, tales como antigorita, bentonita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos metálicos, tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de cinc y óxidos de hierro, sales metálicas tales como creta y sulfato de bario, y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como
35 vidrio entre otros. Preferentemente se usan caolín (*China clay*), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales en forma de fibras naturales y sintéticos, tales como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud, que eventualmente pueden estar encoladas. Como cargas orgánicas se tienen en consideración por ejemplo: negro de humo, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliácridonitrilo, poliuretano, de poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular
40 fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse de manera individual o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes (b) a (d), pudiendo conseguir sin embargo el contenido en esteras, materiales no tejidos y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores hasta el 80 % en peso.

45 Los componentes (a) a (g) se mezclan entre sí para la fabricación de un material compuesto de acuerdo con la invención en tales cantidades que la proporción en equivalentes de grupos NCO de los prepolímeros de poliisocianato (a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c), (d) y (f) ascienda a de 1 : 0,8 a 1 : 1,25, preferentemente a de 1 : 0,9 a 1 : 1,15. En el contexto de la invención se designa la mezcla de los componentes (a) a (f) y eventualmente (g) con rendimientos de reacción inferiores al 90 %, con
50 respecto a los grupos isocianato, como mezcla de reacción.

Las espumas integrales blandas de poliuretano de acuerdo con la invención se preparan preferentemente según el procedimiento de una sola etapa con ayuda de la técnica de baja presión o de alta presión en moldes cerrados, calentados de manera conveniente. Los moldes están constituidos habitualmente por metal, por ejemplo aluminio o
55 acero. Estos modos de procedimiento se describen por ejemplo por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1975, o en "Kunststoffhandbuch", tomo 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

Los componentes de partida (a) a (f) y eventualmente (g) se mezclan para ello preferentemente a una temperatura de 15 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 25 a 55 °C y la mezcla de reacción se introduce eventualmente con presión elevada en el molde cerrado. Preferentemente se trabaja a este respecto en el

procedimiento de dos componentes. Para ello se prepara antes un componente polioliol, que comprende los componentes (b) a (f) y eventualmente (g), que forma el componente A. Éste se mezcla entonces durante la preparación de la mezcla de reacción con el componente isocianato, el denominado componente B, que contiene los prepolímeros de isocianato (a). El mezclado puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador o de un husillo agitador o con alta presión en el denominado procedimiento de inyección a contracorriente. La temperatura del molde asciende de manera conveniente a de 20 a 160 °C, preferentemente a de 30 a 120 °C, de manera especialmente preferente a de 30 a 60 °C.

La cantidad de la mezcla de reacción introducida en el molde se mide de modo que los cuerpos moldeados obtenidos de espumas integrales presenten una densidad de 150 a 350 g/l, en particular de 150 a 300 g/l. Los grados de compactación para la fabricación der espumas integrales blandas de poliuretano se encuentran a este respecto preferentemente en el intervalo de 1,1 a 8,5, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,8 a 7,0.

Las espumas integrales blandas de acuerdo con la invención se caracterizan por propiedades mecánicas muy buenas, tales como en particular dureza de 55 Asker C y resistencia a la rotura. Además pueden prepararse sin problemas las espumas integrales blandas de poliuretano de acuerdo con la invención y muestran una excelente estabilidad dimensional y ningún defecto de superficie, tal como desprendimientos de película o cavidades.

A continuación se aclara la invención por medio de ejemplos.

Ejemplos:

Materias primas usadas:
 20 Lupranat MES: 4,4'-MDI, puede obtenerse comercialmente de Elastogran GmbH
 Lupranat MM103: 4,4'-MDI modificado con carbodiimida

Poliol 1: polieterol a base de propilenglicol y óxido de propileno con un índice de OH de 55 mg de KOH/g y una viscosidad de 325 mPas a 25 °C.

25 Poliol 2: polieterol a base de propilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno con un índice de OH de 29 mg de KOH/g y una viscosidad de 775 mPas a 25 °C.

Poliol 3: polieterol a base de glicerol, óxido de propileno y óxido de etileno con un índice de OH de 27 mg de KOH/g y una viscosidad de 5270 mPas a 25 °C.

Poliol 4: Lupranol 4800 de la empresa Elastogran GmbH; polieterol polimérico con un contenido en sólidos del 45 % en peso y un índice de OH de 20 mg de KOH/g.

30 KV1: agente alargador de cadena monoetilenglicol
 KV2: agente alargador de cadena 1,4-butanodiol
 KV3: tripropilenglicol

35 KAT1: Dabco disuelto en MEG
 KAT2: N,N,N'N'-tetrametil-2,2'-oxibis(etilamina) disuelta en dipropilenglicol
 KAT3: catalizador metálico a base de bismuto
 KAT4: catalizador metálico a base de estaño
 KAT5: catalizador a base de derivados de imidazol
 KAT6: catalizador que puede incorporarse a base de derivados de imidazol

FRG: peso volumétrico libre

40 FTD: densidad de la pieza moldeada

Los prepolímeros de isocianato usados ISO A e ISO B se prepararon de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1

	ISO A	ISO B
Lupranat MES	61,40	56,90
Lupranat MM103	2,00	2,00
poliol 1	32,50	41,10
KV3	4,00	0,00

El contenido en NCO de ISO A e ISO B asciende en cada caso al 18,0 %

ES 2 649 734 T3

La fabricación de los cuerpos moldeados de poliuretano se realizó mediante mezclado de los prepolímeros de poliisocianato ISO A o ISO B con un componente polioli. Las composiciones de los componentes polioli usados así como el prepolímero de isocianato usado en cada caso y el índice de isocianato están indicados en la tabla 2. A este respecto representa V1 a V4 ensayos de comparación 1 a 4 y B1 representa el ejemplo 1 de acuerdo con la invención y B2 y B3 representan los ejemplos 2 y 3 de acuerdo con la invención.

Tabla 2

	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
poliol 2	85,46	42,76					
poliol 3		42,75	85,57	55,11	52,42	52,45	59,01
poliol 4				30,81	30,00	30,74	28,87
KV1	8,56	8,53	8,49	8,39	8,18	8,37	7,04
KV2	2,67	2,66	2,65	1,95	3,19	1,95	2,26
agua	1,49	1,48	1,48	1,13	1,40	1,18	1,10
KAT1	1,39	1,38	1,38	1,30	1,00	1,30	1,10
KAT2	0,39	0,39	0,39	0,32	0,41	0,33	0,51
KAT3				0,32		0,32	0,06
KAT4	0,05	0,05	0,05		0,05		
KAT5				0,34	0,40	0,34	
KAT6				0,26	0,27	0,26	
pastas negras					2,92		
isocianato	ISO A	ISO A	ISO A	ISO B	ISO A	ISO A	ISO A
índice	96	96	96	100	98	100	98

La tabla 3 proporciona información sobre las propiedades de los cuerpos moldeados de PU de acuerdo con los ejemplos de comparación V1 a V4 y los ejemplos B1 a B3 de acuerdo con la invención:

10

Tabla 3

	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
Tiempo de arranque [s]	11	11	10	6	7	7	6
Tiempo de subida [s]	40	39	34	22	40	28	34
FRG [g/l]	118	119	119	170	111	158	137
FTD [g/l]	250	250	250	250	250	250	250
Dureza [Asker C]	53	52	54	53	55	58	55
Contracción [%]	-1	-1	-1,1	-1,0	-1,1	-1,0	-1,1
Resistencia a la tracción [N/mm ²]	0,6	1,2	1,6	1,2	1,9	2,2	2,2
Alargamiento [%]	97	225	248	146	223	223	249
Elasticidad de rebote [%]	26	27	27	33	20	26	26

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano con una densidad de 150 a 350 g/l, en el que se mezclan
- 5 a) prepolímeros de poliisocianato, que pueden obtenerse a partir de un componente poliisocianato (a-1), poliol (a-2), usándose como poliol (a-2) exclusivamente poli(óxido de propileno) con un peso molecular promediado en número de 1000 a 7000 g/mol, y agente alargador de cadena (a-3),
- b) polieterpoliols con una funcionalidad promedio superior a 2,0, preparados a partir de uno o varios óxidos de alquileo con adición al menos de una molécula iniciadora mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o polimerización catiónica con ácidos de Lewis como catalizadores,
- 10 c) polieterpoliols poliméricos,
- d) agente alargador de cadena,
- e) sistema de catalizador que contiene compuestos organometálicos a base de bismuto en combinación con aminas fuertemente básicas
- f) agente expansor que contiene agua y eventualmente
- 15 g) otros coadyuvantes y/o sustancias de adición
- para obtener una mezcla de reacción y se cura en un molde para obtener el cuerpo moldeado de poliuretano.
2. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizado por que el prepolímero de poliisocianato a) presenta un contenido en NCO del 8 % al 28 %.
3. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 1 o reivindicación 20 2, caracterizado por que el agente alargador de cadena (a-3) contiene tripropilenglicol.
4. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como polieterpoliol b) se usa exclusivamente polieterpoliol iniciado de manera trifuncional.
5. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como agente alargador de cadena c) se usa 1,4-butanodiol y/o monoetilenglicol.
- 25 6. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 5, caracterizado por que como agente alargador de cadena c) se usa una mezcla de 1,4-butanodiol y monoetilenglicol.
7. Cuerpo moldeado de poliuretano, que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Suela que contiene un cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 7.