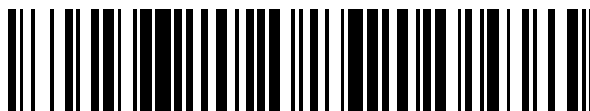


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 062**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

A43B 13/04 (2006.01)

A43B 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2006 E 06123773 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 1790675**

54 Título: **Entresuelas para zapato de seguridad hechas de espuma de poliuretano de baja densidad**

30 Prioridad:

25.11.2005 IT MI20052257

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

31.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ORTALDA, MARCO;
SPITILLI, TONY;
CELLI, GIANLUCA y
WANKERL, MAXIMILIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 652 062 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

Entresuelas para zapato de seguridad hechas de espuma de poliuretano de baja densidad

La publicación GB 1 192 863 A divulga una entresuela para zapatos de seguridad fijada con una tapa de acero.

5 La invención se refiere a entresuelas para zapatos de seguridad hechas de espuma de poliuretano con una densidad de 250 gramos por litro (en lo sucesivo designado como g/L) hasta menos de 500 g/L, que puede obtenerse mediante reacción de poliisocianatos (a) con un componente polioliol (b) que contiene los componentes poliesterol (b-1) y poliesterol polimérico (b-2), en cuyo caso la fracción de poliesteroles poliméricos (b-2) es de más de 5 a menos de 50 % en peso, respecto del peso total del componente (b), y opcionalmente un agente extensor de cadena (c), en presencia de agua (d) en calidad de agente propelente sustancias antiestáticas (e), y en la entresuela se fija una tapa de acero.

10 La fabricación de suelas de zapatos hechas de elastómeros microcelulares de PUR con densidades de piezas moldeadas por encima de 400 g/L es conocida en el estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en la publicación EP-A-463479. Fundamentalmente pueden obtenerse suelas y otros elementos de amortiguación para el sector del calzado con densidades bajas incrementando la fracción de propelente físico y/o químico. Debido a los requisitos legales (protocolo de Montreal) en los últimos años se han preferido los sistemas operados puramente con agua frente a los sistemas anteriormente habituales, que se obtenían con propelentes físicos.

15 Por ejemplo, la publicación DE-A-2402734 describe sistemas de PUR para la fabricación de suelas de zapatos en los cuales se hacen reaccionar los prepolímeros de isocianato a base de poliesteroles con componentes de polioliol a base de polieteroles. La densidad más baja de las piezas moldeadas presentada en los ejemplos es de 400 g/L. Un planteamiento similar sigue la publicación EP-A-0358328, en la cual se usan prepolímeros de isocianato que representan productos de reacción de MDI y mezclas de poliesteroles y polieteroles.

20 En la publicación EP-A-12119654 se describen suelas de zapatos de PUR con baja densidad con el uso de poliesteroles especiales, las cuales se preparan mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido tereftálico con glicoles.

25 Además, la publicación EP-A-1225199 divulga la fabricación de suelas para zapatos, de poliuretano de baja densidad en el cual, no obstante, se usa obligatoriamente dióxido de carbono.

La publicación WO 97/32923 divulga la fabricación de suelas para zapatos hechas de poliuretano de baja densidad, en el cual es esencial que se mantenga una proporción especial del diámetro de celda del núcleo al diámetro de celda de la piel.

30 La publicación EP-A-358328 describe suelas de zapato hechas de poliuretano de baja densidad a base de prepolímeros híbridos de poliesteroles y polieteroles.

La publicación EP 1505082 describe dispersiones de polímero que contienen al menos un polioliol de poliéster que tiene átomos de azufre, y el uso de esta dispersión para la fabricación de suelas de zapatos.

35 Sin embargo, una disminución de la densidad conduce a una reducción no deseada en las propiedades de uso y de manufactura. La reducción en estas propiedades se amplifica adicionalmente por la fracción elevada de agua. Pero, principalmente para zapatos de seguridad, se establecen requisitos particulares para la estabilidad de las suelas. Otra particularidad de los zapatos de seguridad es que para la fabricación de las suelas, principalmente de las entresuelas, en comparación con las suelas convencionales de zapatos, se usan formas geométricas muy complicadas las cuales permiten el anclaje de las tapas de acero en el material de suela que se requieren para estos zapatos. Por lo tanto, se establecen requisitos particulares respecto de la conducta de flujo para las mezclas de reacción con el fin de garantizar un llenado impecable del molde.

40 Por lo tanto, es objetivo de la invención proporcionar una entresuela para zapatos de seguridad hecha de espuma de poliuretano, en la cual se fija una tapa de acero, en cuyo caso la densidad de la espuma de poliuretano se encuentra en un intervalo de menos de 500 g/L a aproximadamente 250 g/L y la entresuela según la invención, tanto en el núcleo como también en la superficie, debe tener mínimos defectos, preferiblemente no debe tener defectos. Además, la mezcla de reacción que sirve de fundamento a la espuma debe proporcionarse de tal manera que los moldes de zapato complicados geoméricamente para los zapatos de seguridad pueden realizarse esencialmente sin defectos superficiales, con un tiempo para desmoldear tan mínimo como sea posible. El tiempo para desmoldar indica el tiempo que debe permanecer la pieza moldeada al menos en el molde cerrado sin que se produzca un daño mecánico de la espuma durante el desmoldeo.

45 El objeto fundamental de esta invención pudo lograrse de manera inesperada usando un componente polioliol especial hecho de poliesteroles y poliesteroles poliméricos, así como también preferiblemente de manera adicional de un componente especial de isocianato.

Por lo tanto, es objeto de la invención una entresuela para zapatos de seguridad hecha de espuma de poliuretano con una densidad de 250 g/L a menos de 500 g/L, que puede obtenerse mediante reacción de

- a) un componente de poliisocianato con
 - b) un componente polioliol que contiene los componentes
 - 5 b-1) poliesteroles con una viscosidad de 150 mPas a 600 mPas, medida según DIN 53015 a 75 °C, y
 - b-2) poliesteroles poliméricos, en cuyo caso la fracción de poliesteroles poliméricos (b-2) es de más de 5 a menos de 50 % en peso, respecto del peso total del componente (b), y
 - c) opcionalmente agentes extensores de cadena, en presencia de
 - d) propelente que contienen agua y
 - 10 e) sustancias antiestáticas,
- y en la entresuela se fija una tapa de acero.

Como zapatos de seguridad en el contexto de la invención se entienden todos los zapatos que cumplen la norma ISO 20344-2004.

- 15 Las espumas de poliuretano según la invención que pueden usarse como entresuelas para zapatos de seguridad son preferiblemente espumas integrales, principalmente aquellas de acuerdo con DIN 7726. En una forma preferida de realización, la invención se refiere a espumas integrales en forma de entresuelas para zapatos de seguridad a base de poliuretanos con una dureza Shore en el intervalo de 20-90 A, preferiblemente de 25 a 60 Shore A, principalmente 30 a 55 Shore A, medida de acuerdo con DIN 53505. Además, las espumas integrales según la invención tienen preferiblemente resistencias a la tracción de 0,5 a 10 N/mm², preferiblemente de 1 a 5 N/mm², medido de acuerdo con
- 20 DIN 53504. Además, las espumas integrales según la invención tienen preferiblemente una elongación de 100 a 800 %, preferiblemente de 200 a 500, medida de acuerdo con DIN 53504. Además, las espumas integrales según la invención tienen preferiblemente una elasticidad de rebote según DIN 53 512 de 20 a 60 %. Finalmente, las espumas integrales según la invención tienen preferiblemente una resistencia al desgarre de 1 a 10 N/mm, preferiblemente de
- 25 3 a 5 N/mm, medida de acuerdo con ASTM D3574. Principalmente las espumas de poliuretano son espumas integrales blandas de poliuretano que son elastoméricas.

Las espumas de poliuretano según la invención tienen una densidad de 250 g/L a menos de 500 g/L. Preferiblemente tienen una densidad de 300 g/L a 450 g/L. Por densidad de la espuma de poliuretano se entiende aquí la densidad promediada en toda la espuma, es decir que en las espumas integrales este dato se refiere a la densidad media de toda la espuma, incluidos el núcleo y la capa exterior.

- 30 El componente de isocianato (a) usado para la preparación de las espumas de poliuretano según la invención comprende los isocianatos (componente a-1) alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, difuncionales o polifuncionales, conocidos del estado de la técnica, así como mezclas cualesquiera de los mismos. Son ejemplos diisocianato de 4,4'-difenilmetano, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos y homólogos de varios núcleos del diisocianato de difenilmetano (MDI polimérico), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI),
- 35 diisocianato de tolueno (TDI) o mezclas de los mismos.

Preferiblemente se usa 4,4'-MDI y/o HDI. El 4,4'-MDI usado de modo particularmente preferido puede contener cantidades pequeñas de hasta 10% en peso, por ejemplo, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. También pueden emplearse cantidades pequeñas de poliisocianato de polifenileno-polimetileno (MDI crudo). La cantidad total de estos poliisocianatos de alta funcionalidad no debe exceder 5% en peso del isocianato empleado.

- 40 El componente poliisocianato (a) se emplea preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar los poliisocianatos (a-1) previamente descritos con polioles (a-2), por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente alrededor de 80 °C, para obtener el prepolímero. De preferencia, para la preparación de los prepolímeros se usa 4,4'-MDI según la invención junto con MDI modificado con uretonimina y poliésteres a base de ácido adípico. En tal caso, la fracción de MDI modificado en
- 45 la cantidad total del MDI usado para la preparación del prepolímero es preferiblemente de 0 a 25 % en peso, de modo particularmente preferible de 1 a 20 % en peso. La proporción de polioliol-poliisocianato se selecciona aquí de modo tal que el contenido de NCO del prepolímero es de 8 a 28 % en peso, de preferencia 14 a 26 % en peso, de modo particularmente preferido 16 a 22 % en peso. Con el fin de excluir reacciones secundarias debido al oxígeno, la reacción puede realizarse en gas inerte, de preferencia nitrógeno.

- 50 Opcionalmente, para la reacción para obtener un prepolímero de poliisocianato también pueden adicionarse productos extensores de cadena (a-3). Como extensores de cadena para el prepolímero (a-3) son adecuados alcoholes di-

trihídricos, preferiblemente alcoholes ramificados dihídricos o trihídricos, con un peso molecular de menos de 450 g/mol, de modo particularmente preferido de menos de 400 g/mol. Preferiblemente se usan dipropilenglicol y/o tripropilenglicol. Además, son adecuados productos de adición de dipropilenglicol y/o tripropilenglicol con óxidos de alquileo, preferiblemente óxido de propileno.

- 5 Los polioles (a-2) son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" [Manual de plásticos, 7, poliuretanos], editorial Carl Hansel Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1.

Como polioles (a-2) preferiblemente se usan poliesteroles. Los poliesteroles usados tienen preferiblemente un índice de OH de 20 a 100, preferiblemente de 30 a 60. Además, ellos tienen en términos generales una funcionalidad teórica de 1,9 a 4, preferiblemente de 2 a 3.

- 10 Se prefiere que como componente (a-2) se empleen los poliesteroles explicados a continuación en la descripción del componente (b-1). Además se prefiere que el componente (a-2) contenga menos de 10% en peso de polieteroles, respecto del peso total del componente (a-2). El componente (a-2) principalmente no contiene polieteroles y se compone de modo particularmente preferido sólo de poliesteroles.

- 15 En una forma particularmente preferida de realización, como componente (a-2) se usan poliesteroles ramificados. Los poliesteroles ramificados tienen preferiblemente una funcionalidad de más de 2 a 3, principalmente de 2,2 a 2,8. Además, los poliesteroles ramificados tienen preferiblemente un peso molecular promedio de número de 500 a 5000 g/mol, de modo particularmente preferido de 2000 a 3000 g/mol. Respecto de las materias primas (ácidos y alcoholes), remítase a las siguientes realizaciones acerca del componente (b-2).

El componente poliol (b) contiene poliesteroles (b-1) y poliesteroles poliméricos (b-2).

- 20 Los poliesteroles (b-1) usados se preparan en términos generales mediante condensación de alcoholes polihídricos, de preferencia dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polibásicos que tienen 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y mezclas de los mismos. Ejemplos de alcoholes di- y polihídricos adecuados son etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, y/o 1,6-hexanodiol y mezclas de los mismos.
- 25 Como poliesteroles (b-1) se usan de modo particularmente preferido ácido adípico y dietilenglicol. El peso molecular promedio de peso de los poliesteroles (b-1) según la invención es preferiblemente de 2500 g/mol y menos, de modo particularmente preferido 2000 g/mol y menos y principalmente 1500 g/mol y menos, pero es de más de 500 g/mol.

- 30 En términos generales, los poliesteroles empleados tienen una funcionalidad teórica media de 2 a 4, preferiblemente de 2 a menos de 3 y principalmente de 2. Por lo tanto, los poliesteroles (b-1) empleados son preferiblemente poliesteroles lineales. Además, en términos generales los poliesteroles empleados tienen un índice medio de OH de 20 a 200, preferiblemente de 30 a 90.

- 35 En una forma preferida de realización, los poliesteroles (b-1) usados tienen una viscosidad de 150 mPas a 600 mPas, preferiblemente de 200 mPas a 550 mPas, más preferiblemente de 220 mPas a 500 mPas, de modo particularmente preferido de 250 mPas a 450 mPas y principalmente de 270 mPas a 350 mPas, medida de acuerdo con DIN 53 015 a 75 °C.

- 40 El segundo componente del componente poliol (b) es un poliesterol polimérico (b-2). Este es aquí un, así llamado, poliol polimérico que habitualmente tiene un contenido de polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 45 % en peso, de modo particularmente preferido 15 a 25 % en peso y principalmente 18 a 22 % en peso. Estos poliesteroles poliméricos se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-250 351 y habitualmente se preparan mediante polimerización por radicales libres de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, acrilatos y/o acrilamida, en un poliesterol que sirve como base de injerto. Las cadenas laterales resultan en términos generales por la transferencia de los radicales de las cadenas poliméricas crecientes a los poliesteroles. El poliol polimérico contiene, además del copolímero insertado, en su mayor parte los homopolímeros de las olefinas que se dispersan en poliesterol no modificado.

- 45 En una forma preferida de realización, en calidad de monómeros se usa acrilonitrilo, estireno, principalmente de modo exclusivo estireno. Los monómeros se polimerizan opcionalmente en presencia de otros monómeros, de un macrómero, de un moderador y empleando un iniciador de radicales libres, casi siempre compuestos azoicos o peroxidicos, en un poliesterol como fase continua.

- 50 Los macrómeros, también denominados estabilizantes, son polioles lineales o ramificados que tienen pesos moleculares promedio en número hasta de 2000 g/mol, que contienen al menos un grupo terminal extremo, reactivo, olefínico, insaturado. Los grupos etilénicamente insaturados pueden conectarse mediante reacción con anhídridos (anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico), derivados de acrilato y metacrilato, así como derivados de isocianato tales como 3-isopropenil-1,1-dimetilbencil-isocianato y etilmetacrilato-isocianato, con un poliol ya existente.

- 5 Durante la polimerización por radicales libres, los macrómeros se incorporan a la cadena del copolímero. De esta manera se forman copolímeros en bloques que tienen un bloque de poliéster y un bloque de poliacrilonitrilo-estireno los cuales actúan en la interfase de la fase continua y de la fase dispersada como un compatibilizador de fase y suprimen la aglomeración de las partículas de poliéster polimérico. La fracción de los macrómeros habitualmente es de 1 a 15 % en peso, respecto del peso total de los monómeros empleados para la preparación del polioli polimérico.
- 10 Para la invención es esencial que la fracción de poliesteres poliméricos (b-2) sea de más de 5 % en peso, respecto del peso total del componente (b). En una forma preferida de realización, en el componente (b) están contenidos los componentes (b-1) en una cantidad de 30 a 90 % en peso, más preferiblemente de 40 a 85 % en peso, de modo particularmente preferido de 55 a 80 % en peso y (b-2) en una cantidad de 10 a 70 % en peso, más preferiblemente de 15 a 60 % en peso y particularmente preferible de 20 a 45 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b).
- 15 Como componente (c) se emplean opcionalmente extensores de cadena. Los extensores de cadena adecuados son conocidos en el estado de la técnica. Se usan preferiblemente alcoholes 2-funcionales con pesos moleculares por debajo de 400 g/mol, principalmente en el intervalo de 60 a 150 g/mol. Son ejemplos etilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, butanodiol-1,4, glicerina o trimetilpropano, así como mezclas de los mismos. Preferiblemente se usa etilenglicol.
- 20 El extensor de cadena se usa habitualmente en una cantidad de 1 a 15 % en peso, preferiblemente de 3 a 12 % en peso, de modo particularmente preferido de 4 a 8 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b) y (c).
- 25 La reacción de los componentes a) y b) y opcionalmente (c) se realiza habitualmente en presencia de propelentes (d) que contienen agua (denominados componente (d-1)). Como propelente (d) pueden emplearse además de agua (d-1) adicionalmente compuestos con efecto químico o físico conocidos en términos generales (estos se designan como componente (d-2)). Ejemplos de propelentes físicos son hidrocarburos inertes (ciclo)alifáticos que tienen 4 a 8 átomos de carbono, los cuales se evaporan en las condiciones de la formación del poliuretano. Además, en calidad de propelente también pueden emplearse hidrocarburos clorados como, por ejemplo, Solkane® 365 mfc. En una forma preferida de realización se emplea agua como único agente propelente.
- 30 En una forma preferida de realización se emplea agua (d-1) en una cantidad 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, principalmente de 0,4 a 1 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b) y opcionalmente (c).
- 35 En otra forma preferida de realización, a la reacción de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c), como propelente (d-2) adicional se agregan microesferas que contienen propelente físico. Las microesferas también pueden emplearse en mezcla con los propelentes (d-2) adicionales que se mencionaron antes.
- 40 Las microesferas (d-2) se componen habitualmente de una envoltura hecha de polímero termoplástico y en el núcleo están llenas de una sustancia líquida, con bajo punto de ebullición, a base de alcanos. La preparación de tales microesferas se describe, por ejemplo, en la publicación US 3 615 972. Las microesferas tienen en términos generales un diámetro de 5 a 50 µm. Ejemplos de microesferas adecuadas se encuentran disponibles bajo el nombre comercial Expancell® de la compañía Akzo Nobel.
- 45 Las microesferas se adicionan en términos generales en una cantidad de 0,5 a 5 %, respecto del peso total de los componentes (b), opcionalmente (c), y (d).
- 50 Como sustancias (e) antiestáticas pueden usarse todos los aditivos con efecto antiestático. Como sustancias antiestáticas se emplean preferiblemente sales de amonio cuaternario tales como Catafor®, de Aceto Corporation.
- Como catalizadores (f) para la preparación de las espumas de poliuretano según la invención pueden emplearse los catalizadores de formación de poliuretano que son habituales, por ejemplo los compuestos orgánicos de estaño como el diacetato de estaño, dioctoato de estaño, di laurato de dibutilestaño y/o aminas terciarias como trietilamina o preferiblemente trietilendiamina, N(3-aminopropil)imidazol o bis(N,N-dimetilaminoetil)éter. Como catalizador f) se emplea de manera particularmente preferida 1,4-diaza(2,2,2)bicicloocteno, opcionalmente junto con otros catalizadores a base de aminas terciarias.
- Los catalizadores se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 3 % en peso, de preferencia 0,05 a 2% en peso, respecto del peso total de los componentes (b), opcionalmente (c) y (d).
- Además, a la reacción de los componentes (a) y (b) pueden agregarse agentes de reticulación (g). Se usan preferiblemente compuestos con 3 y más grupos que son reactivos frente a los isocianatos y que tienen un peso molecular en el intervalo de 60 a 250 g/mol. Ejemplos son trietanolamina y/o glicerina. El agente de reticulación habitualmente se usa en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,8 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b), opcionalmente (c) y (d).

La reacción de los componentes (a) y (b) se efectúa opcionalmente en presencia de (h) adyuvantes y/o aditivos tales como, por ejemplo, reguladores de curado, desmoldantes, pigmentos, compuestos tensioactivos y/o estabilizantes frente a la descomposición oxidativa, térmica, hidrolítica o microbiana.

5 La entresuela según la invención cumple todos los requisitos que se establecen según la norma ISO 20344-2004 para entresuelas para zapatos de seguridad, tal como una buena adherencia con la suela y una baja capacidad de seguir desgarrándose y es antiestática.

Es objeto de la invención además un procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano que tienen una densidad de 250 g/L a menos de 500 g/L, mediante la reacción de

a) un componente de poliisocianato con

10 b) un componente polioli que contiene los componentes

b-1) poliesteroles y

b-2) poliesteroles poliméricos, en cuyo caso la fracción de poliesteroles poliméricos (b-2) es de más de 5 a menos de 50% en peso, respecto del peso total del componente (b), y

c) opcionalmente extensores de cadena, en presencia de

15 d) propelentes que contienen agua y

e) sustancias antiestáticas,

en cuyo caso la mezcla de reacción se moldea en un molde que contiene una tapa de acero.

20 Este molde puede ser un molde de fundición abierto en el cual se vierte la mezcla de reacción y a continuación se prensa o puede ser un molde cerrado en el cual se inyecta la mezcla de reacción. De preferencia, para la fabricación de una entresuela según la invención se usa un molde cerrado. Ambos procedimientos son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", editorial Carl Hansel Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 7.2.

Las formas preferidas de realización que han sido descritas antes para la espuma integral de poliuretano según la invención se refieren igualmente al procedimiento según la invención.

25 Para la preparación de espumas de poliuretano en términos generales se hacen reaccionar los componentes (a) y (b) en tales cantidades que la proporción de equivalencia de los grupos NCO a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno sea de 1:0,8 a 1:1,25, de preferencia de 1:0,9 a 1:1,15. Una proporción de 1:1 corresponde en este caso a un índice de NCO de 100.

30 De manera sorprendente, la mezcla de reacción para la preparación de una entresuela según la invención muestra propiedades de flujo muy buenas, por lo cual incluso las geometrías complicadas de un molde pueden llenarse bien. Además, las mezclas de reacción según la invención muestran un perfil ventajoso de reacción. De esta manera, en caso de tiempos iguales de desmoldeo frente a mezclas de reacción conocidas en el estado de la técnica para la fabricación de entresuelas para zapatos de seguridad a base de poliols sin el uso de poliols de injerto (b-2) permanecen capaces de fluir por más largo tiempo, por lo cual se simplifica el llenado impecable del molde. Finalmente,

35 una entresuela fabricada según la invención tiene estabilidad dimensional, es decir no presenta modificaciones en las dimensiones geométricas después de desmoldarse.

La invención ha de ilustrarse mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Materias primas usadas:

40 Polioli 1: Poliesterol a base de ácido adípico y una mezcla de etilenglicol y 1,4-butanodiol en proporción molar 2:1, índice de OH = 80 mg de KOH/g, viscosidad a 75 °C = 300mPas, medida de acuerdo con DIN 53015

Polioli 2: Poliesterol a base de ácido adípico y una mezcla de etilenglicol y 1,4-butanodiol en proporción molar de 2:1, índice de OH= 56 mg de KOH/g, viscosidad a 75 °C = 650 mPas

45 Polioli 3: Hoopool PM245 de la compañía Hoescht; poliesterol polimérico con un contenido de sólidos de 20 %, índice de OH = 60 mg de KOH/g

ES 2 652 062 T3

Poliol 4: Lupranol 4800 de la compañía Elastogran; polieterol polimérico con un contenido de sólidos de 45 %, índice de OH = 20 mg de KOH/g.

KV: etilenglicol

Cat 1: catalizador de amina

5 Reticulador: trietilendiamina (85 % en dietanolamina)

Estabilizante: estabilizante de celda a base de una silicona

Iso 187/2: prepolímero de isocianato de la compañía Elastogran a base de 4,4'-MDI, isocianatos modificados y un poliesterol con una funcionalidad > 2 y un índice de OH de 60 mg de KOH/g; contenido de NCO = 23 %

10 ESB 260: prepolímero de isocianato a base de 4,4'-MDI, isocianatos modificados y una mezcla de poliesteroles con una funcionalidad media > 2 y un índice medio de OH de 60 mg de KOH/g; contenido de NCO = 23 %

Preparación de las espumas integrales:

Los componentes A y B se mezclan intensamente en las proporciones de mezclas descritas en los ejemplos a 23 °C y la mezcla se lleva a un molde con forma de chapa, hecho de aluminio con las dimensiones 20 x 20 x 1 cm, con temperatura estabilizada a 50 °C, en una cantidad tal que después de espumarse y curar en el molde cerrado resulta una placa de espuma integral con la densidad de 250 g/L.

15

Tabla 1: Resumen composición de los ejemplos

Exp.	1	2	V1	V2
A				
Poliol 1	67.1	66.6	67.1	-
Poliol 2	-	-	-	67.1
Exp.	1	2	V1	V2
A				
Poliol 3	20	20	-	20
Poliol 4	-	-	20	-
KV	6,0	5,5	6,0	6,0
Catalizador de amina	1,1	1,6	1,1	1,1
Agua	0.5	0.7	0.5	0.5
Reticulador	0,2	0,5	0,2	0,2
Antiestatico	5	5	5	5
Estabilizante B	0,1 Iso 187/25	0,1 Iso 187/25	0,1 Iso 187/25	0,1 Iso 187/25
Contenido de NCO	18.5	18.5	18.5	18.5

Resultados:

20 1+2: la composición según la invención da lugar a cuerpos moldeados de celdas finas, sin defectos superficiales, debido por ejemplo a marcas de hundimiento. Los cuerpos moldeados tienen estabilidad dimensional, es decir no tienen modificaciones de las dimensiones geométricas después de desmoldarse.

V1: las espumas presentan una estructura de celda gruesa. Los cuerpos moldeados tienen una superficie insuficiente.

V2: las chapas de prueba presentan defectos superficiales.

REIVINDICACIONES

1. Entresuela para zapatos de seguridad hecha de espuma de poliuretano con una densidad de 250 g/L hasta menos de 500 g/L, que puede obtenerse mediante reacción de
- a) un componente de poliisocianato con
- 5 b) un componente de poliol que contiene los componentes
- b-1) poliesteroles con una viscosidad de 150 mPas a 600 mPas, medida de acuerdo con DIN 53015 a 75 °C, y
- b-2) poliesteroles poliméricos, en cuyo caso la fracción de poliesteroles poliméricos (b-2) es de más de 5 % en peso, respecto del peso total del componente (b), y
- c) opcionalmente extensores de cadena, en presencia de
- 10 d) propelentes que contienen agua, y
- e) sustancias antiestáticas,
- en cuyo caso en la entresuela se fija una tapa de acero.
2. Entresuela según la reivindicación 1, que se caracteriza porque el componente (a) comprende prepolimeros de poliisocianato que pueden obtenerse mediante reacción de
- 15 (a-1) poliisocianatos con
- (a-2) poliesteroles lineales y ramificados.
3. Entresuela según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza porque el componente (b-1) tiene una viscosidad de 200 mPas a 500 mPas, medida de acuerdo con DIN 53015 a 75 °C.
4. Entresuela según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza porque se emplea agua como único propelente.
- 20 5. Entresuela según una de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza porque se emplea agua (d) en una cantidad de 0.1 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes (b) y (c).
6. Procedimiento para la fabricación de entresuelas para zapatos de seguridad con una densidad de 250 g/l a menos de 500 g/l, mediante la reacción de
- a) un componente de poliisocianato con
- 25 b) un componente poliol que contiene los componentes
- b-1) poliesteroles con una viscosidad de 150 mPas a 600 mPas, medida de acuerdo con DIN 53015 a 75 °C, y
- b-2) poliesteroles poliméricos, en cuyo caso la fracción de poliesteroles poliméricos (b-2) es de más de 5 % en peso, respecto del peso total del componente (b), y
- c) opcionalmente extensores de cadena, en presencia de
- 30 d) agua como propelente y
- e) sustancias antiestáticas,
- en cuyo caso la mezcla de reacción se moldea en un molde que contiene una tapa de acero.