

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 345**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2015 PCT/US2015/036552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2015 E 15744732 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3161031**

54 Título: **Artículo de poliuretano integrado**

30 Prioridad:

24.06.2014 US 201462016202 P

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

25.05.2018

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**VONTORCIK, JOSEPH J.;
PLESSERS, AN;
KIM, KENNETH H.;
FARKAS, JULIUS y
JUNG, UNGYEONG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 669 345 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

Artículo de poliuretano integrado

5 La presente tecnología se refiere a un artículo integrado que incluye (a) una región de espuma flexible y (b) una región que no es espuma. La región de espuma flexible y la región que no es espuma están fabricadas cada una de ellas de una composición de poliuretano. En algunas realizaciones, la región de espuma flexible es una media suela, y la región que no es espuma es una suela exterior. La región de espuma flexible está fabricada a partir de un poliuretano flexible que es una espuma moldeada por inyección o extruida. La región que no es espuma se fabrica a partir de un poliuretano no espumado, que puede ser extruido o termoconformado. La invención se refiere a dicho artículo integrado, así como a los procedimientos para su uso y fabricación.

10 **Antecedentes**

Esta tecnología se refiere a un artículo integrado que incluye (a) una región de espuma flexible y (b) una región que no es espuma, por ejemplo, en el que la región de espuma flexible es una media suela de zapato y la región que no es espuma es una suela exterior de zapato.

15 Existen varias aplicaciones en las que es útil contar con una capa y/o región de espuma, pero en la que es necesaria también una capa y/o región que no es espuma. En dichas situaciones, la capa y/o región de espuma suele combinarse con una capa y/o región que no es espuma para formar un artículo que incluye las dos. Sin embargo, es posible que resulte difícil combinar estos materiales para formar un artículo integrado que pueda estar a la altura de lo exigido por la aplicación de uso final o su rentabilidad.

20 Por ejemplo, las construcciones para suela de zapato tradicionales y los materiales utilizados para fabricarlas llevan sin cambiar en gran medida mucho tiempo. Los fabricantes de zapatos han diseñado suelas de zapatos con dos componentes principales: una media suela para amortiguación y una suela exterior para el agarre y la resistencia a la abrasión. La selección de materiales típica consiste en cauchos termoestables y termoplásticos reticulados que exigen procedimientos de producción de varias etapas, una tasa de desperdicio alta y un trabajo intensivo para construir y combinar la media suela y la suela exterior.

25 Existe la necesidad de contar con mejores medios para construir y combinar una capa y/o región de espuma flexible y una capa y/o región que no es espuma, sobre todo, en los casos en los que la región de espuma flexible es una media suela y la región que no es espuma es una suela exterior.

Sumario

30 La tecnología desvelada proporciona un artículo integrado que incluye (a) una región de espuma flexible y (b) una región que no es espuma. La región de espuma flexible y la región que no es espuma comprenden una composición de poliuretano y, en algunas realizaciones, la misma composición de poliuretano. En algunas realizaciones, hay un adhesivo entre la región de espuma flexible y la región que no es espuma, mientras que, en otras realizaciones, no hay ningún adhesivo y la región de espuma flexible y la región que no es espuma están integradas mediante el procedimiento de fabricación solamente. En algunas realizaciones, la región de espuma flexible es una media suela, y la región que no es espuma es una suela exterior. Tal como se emplea en el presente documento, el término región puede significar una capa, una superficie, una sección o una parte de un artículo. Los artículos descritos en el presente documento tienen al menos dos regiones y, en algunas realizaciones, solamente dos regiones, en las que una es una región de espuma flexible y una es la región que no es espuma.

40 La tecnología desvelada proporciona un artículo integrado, que se puede describir en algunas realizaciones como una media suela y una suela exterior integradas que incluyen (a) una media suela de espuma flexible; y (b) una suela exterior que no es espuma. La media suela y la suela exterior están fabricadas cada una de ellas de una composición de poliuretano y, en algunas realizaciones, la misma composición de poliuretano. En algunas realizaciones, hay un adhesivo entre la media suela y la suela exterior, mientras que en otras realizaciones no hay adhesivo y la media suela y la suela exterior están integradas mediante el procedimiento de fabricación solamente.

45 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que la composición de poliuretano utilizada tanto para la región de espuma flexible como para la región que no es espuma incluye el producto de reacción de: (i) al menos un polioliol, (ii) al menos un isocianato y (iii) al menos un expansor de cadena. La composición de poliuretano puede someterse a moldeado de espuma por inyección para formar la región de espuma flexible de espuma flexible. La composición de poliuretano puede moldearse por inyección (sin espuma) para formar la región que no es espuma. En algunas realizaciones, se utiliza una composición de poliuretano para la región de espuma flexible y una composición de poliuretano diferente para la región que no es espuma.

55 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que la composición de poliuretano espumada de la región de espuma flexible tiene un peso molecular medio ponderado de 120.000 a 500.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 1,85 a 2,51; y la composición de poliuretano no espumada de la región que no es espuma tiene un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 350.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,50 o, en otras realizaciones, un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 230.000 y una polidispersidad

ES 2 669 345 T3

(Pm/Mn) de 2,30 a 2,33.

5 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene: (i) un rebote vertical, medido según ASTM D2632, de al menos 35 %; (ii) una deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, medido según ASTM D395, de no más de 8 %; (iii) una deformación permanente por compresión a 50 °C, medido según ASTM D395, de no más de 45 %; y (iv) una dureza Asker C, medida según ASTM D2240, de 35 a 60 o, incluso, de 46 a 60.

10 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tiene: (i) una pérdida de volumen a temperatura ambiente, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (ii) una pérdida de volumen a 65 °C, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (iii) un coeficiente de fricción en seco, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5; y (iv) un coeficiente de fricción en húmedo, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5.

15 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible y la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tienen ambas: (i) un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso y el componente polioliol comprende un polioliol poliéter; (ii) un contenido en segmento duro de 24 a 30 por ciento en peso y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster; o (iii) un contenido en segmento duro de más de 30 por ciento en peso y el componente polioliol comprende un polioliol policaprolactona.

20 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que el expansor de cadena incluye benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos. La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que el polioliol incluye politetrametilen éter glicol. La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que el polioliol incluye un polioliol poliéster adipato de butanodiol, un polioliol poliéster adipato de etilen glicol, un éster adipato de etilen glicol butanodiol mixto o cualquier combinación de los mismos. La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en el que el isocianato incluye diisocianato de 4,4'-metilen difenilo. La tecnología desvelada proporciona también el artículo integrado descrito en el que el expansor de cadena incluye benceno glicol, 1,4- butanodiol o una combinación de los mismos; el polioliol incluye politetrametilen éter glicol; y el isocianato incluye diisocianato de 4,4'-metilen difenilo. La tecnología desvelada proporciona también el artículo integrado descrito en el que el expansor de cadena incluye benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos; el polioliol incluye polioliol poliéster adipato de butanodiol, un polioliol poliéster adipato de etilen glicol, un éster adipato de etilen glicol butanodiol mixto o una combinación de los mismos; y el isocianato incluye diisocianato de 4,4'-metilen difenilo.

30 La tecnología desvelada proporciona el artículo integrado descrito en la que el artículo se utiliza para construir un artículo de calzado. La tecnología desvelada proporciona dicho calzado que incluye: a) la media suela y la suela exterior integradas descritas y b) una parte superior unida a la suela exterior y la media suela integradas.

35 La tecnología desvelada proporciona un procedimiento de fabricación de cualquiera de los artículos integrados descritos en el presente documento, en el que el procedimiento incluye (I) formar una parte que no es espuma a partir de dicha composición de poliuretano; y (II) formar una parte de espuma flexible a partir de dicha composición de poliuretano directamente sobre dicha parte que no es espuma; con el resultado de un artículo integrado.

40 La tecnología desvelada proporciona el procedimiento descrito en el que la región de espuma flexible es una media suela y en el que la región que no es espuma es una suela exterior.

45 La tecnología desvelada proporciona el procedimiento descrito en el que la composición de poliuretano incluye el producto de reacción de: (i) al menos un polioliol, (ii) al menos un isocianato, y (iii) al menos un expansor de cadena; y en el que la composición de poliuretano se somete a moldeo de espuma por inyección para formar dicha parte de espuma flexible y en el que dicha composición de poliuretano se moldea por inyección para formar dicha parte que no es espuma.

50 La tecnología desvelada proporciona el procedimiento descrito en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene un peso molecular medio ponderado de 120.000 a 500.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 1,85 a 2,51; y en el que la composición de poliuretano no espumada de la región que no es espuma tiene un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 350.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,50 o, en otras realizaciones, un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 230.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,33.

55 La tecnología desvelada proporciona el procedimiento descrito en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene: (i) un rebote vertical, medido según ASTM D2632, de al menos 35 %; (ii) una deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, medida según ASTM D395, de no más de 8 %; (iii) una deformación permanente por compresión a 50 °C, medida según ASTM D395, de no más de 45 %; y (iv) un dureza Asker C, medida según ASTM D2240, de 35 a 60 o, incluso, de 46 a 60.

La tecnología desvelada proporciona el procedimiento descrito en el que la composición de poliuretano no

5 espumada de dicha región que no es espuma tiene: (i) una pérdida de volumen a temperatura ambiente, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (ii) una pérdida de volumen a 65 °C, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (iii) un coeficiente de fricción en seco, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5; y (iv) un coeficiente de fricción en húmedo, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5.

Descripción detallada

A continuación, se describirán varias características y realizaciones preferentes a modo de ilustración no exhaustiva.

10 La tecnología desvelada proporciona un artículo integrado que incluye (a) una región de espuma flexible y (b) una región que no es espuma. La región de espuma flexible y la región que no es espuma comprenden una composición de poliuretano y en algunas realizaciones la misma composición de poliuretano.

El poliuretano

Las composiciones de poliuretano útiles en el presente documento consisten en el producto de reacción de (i) al menos un polioliol, (ii) al menos un isocianato y (iii) al menos un expansor de cadena.

El componente polioliol

15 Las composiciones de poliuretano se preparan utilizando un sistema de reacción que incluye un polioliol. Entre los polioliolos adecuados se incluyen polioliolos poliéster, polioliolos poliéster, polioliolos policarbonato, polioliolos polisiloxano y combinaciones de los mismos.

20 Los polioliolos adecuados, que pueden describirse también como productos intermedios terminados en hidroxilo, cuando están presentes, pueden incluir uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo, uno o más polisiloxanos terminados en hidroxilo o mezclas de los mismos. Entre los polioliolos adecuados se incluyen también polioliolos terminados en amina.

25 Los productos intermedios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados incluyen poliésteres lineales que tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 y, generalmente, tienen un índice de acidez por debajo de 1,3 o por debajo de 0,5. El peso molecular se determina según ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los productos intermedios de poliéster pueden producirse por (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) por reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Son preferentes las relaciones molares que exceden por lo general más de una mol de glicol al ácido, a fin de obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Entre los productos intermedios de poliéster adecuados se incluyen también varias lactonas como policaprolactona, normalmente obtenida de ϵ -caprolactona y un iniciador bifuncional como dietilen glicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden utilizar en solitario o como mezclas tienen generalmente un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico, dímero (ácido de dímero C36) y similares. Se pueden emplear asimismo anhídridos de los ácidos dicarboxílicos mencionados, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico es un ácido preferente. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar el producto intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, incluyendo, cualquiera de los glicoles descritos en la sección de expansor de cadena y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Entre los ejemplos adecuados se incluyen etilen glicol (EG), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol (HDO), 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilen glicol, dodecametilen glicol y mezclas de los mismos.

45 El componente polioliol puede incluir asimismo uno o más polioliolos poliéster policaprolactona. Los polioliolos poliéster policaprolactona útiles en la tecnología descrita en el presente documento incluyen poliéster dioles derivados de monómeros de caprolactona. Los polioliolos poliéster policaprolactona están terminados por grupos hidroxilo primarios. Se pueden preparar polioliolos poliéster policaprolactona adecuados a partir de ϵ -caprolactona y un iniciador bifuncional, como dietilen glicol, 1,4-butanodiol o cualquiera de los otros glicoles y/o dioles enumerados en el presente documento. En algunas realizaciones, los polioliolos poliéster policaprolactona son poliéster dioles lineales derivados de monómeros de caprolactona (CAPA).

55 Entre los ejemplos útiles se incluyen CAPA™ 2202A, un poliéster diol lineal de peso molecular promedio en número (M_n) 2000 y CAPA™ 2302A, un poliéster diol lineal de M_n 3000, ambos disponibles en el mercado distribuidos por Perstorp Poliois Inc. Estos materiales también se pueden describir como polímeros de 2-oxepanona y 1,4-butanodiol.

Los polioliolos poliéster policaprolactona pueden prepararse a partir de 2-oxepanona y un diol, en el que el diol puede

ser 1,4-butanodiol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el diol utilizado para preparar el polioli poliéster policaprolactona es lineal. En algunas realizaciones, el polioli poliéster policaprolactona se prepara a partir de 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el polioli poliéster policaprolactona tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 o de 500 a 5.000 o de 1.000 o, incluso, 2.000 a 4.000 o, incluso, 3000.

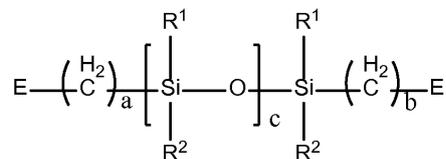
Los productos intermedios de poliéter terminados en hidroxilo adecuados incluyen polioles poliéster derivados de un diol o un polioli que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, en algunas realizaciones, un alquil diol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, se puede producir poliéter hidroxilo funcional haciendo reaccionar primero propilen glicol con óxido de propileno seguido de una posterior reacción con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y por tanto son preferentes. Entre los polioles poliéster comerciales útiles se incluyen poli(etilen glicol) que comprende óxido de etileno en reacción con etilen glicol, poli(propilen glicol) que comprende óxido de propileno en reacción con propilen glicol, poli(tetrametilen éter glicol) que comprende agua en reacción con tetrahidrofurano, que también se describe como un tetrahidrofurano polimerizado y al que se hace referencia comúnmente como PTMEG. En algunas realizaciones, el producto intermedio de poliéter incluye PTMEG. Entre los polioles poliéster adecuados se incluyen también aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir por ejemplo un aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilen diamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno y polioles poliéster de tipo poliamida similares. Se pueden utilizar también copoliéteres en las composiciones descritas. Entre los copoliéteres típicos se incluye el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Están distribuidos por BASF como PoliTHF® B, un copolímero de bloque, poli THF® R, un copolímero al azar. Los distintos productos intermedios de poliéter tienen generalmente un peso molecular promedio en número (M_n) tal como se determina por ensayo de los grupos funcionales terminales, que es un peso molecular promedio superior a aproximadamente 700, por ejemplo de aproximadamente 700 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.500. En algunas realizaciones, el producto intermedio poliéter incluye una mezcla de dos o más poliésteres de pesos moleculares diferentes, por ejemplo una mezcla de M_n 2.000 y PTMEG de M_n 1000.

Entre los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados se incluyen los preparados por reacción de un glicol con un carbonato. En la patente estadounidense No. 4.131.731 se desvelan policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Dichos policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40 o, incluso, de 4 a 12 átomos de carbono, y entre polioxiálquilen glicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula, conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los dioles adecuados se incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono como por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleil glicol hidrogenado, dioleil glicol hidrogenado, 3-metil-1,5-pentanodiol; y dioles cicloalifáticos como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol-, 1,3-dimetilolciclohexano-, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano y polialquilen glicoles. Los dioles utilizados en la reacción pueden ser un diol simple o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado. Los productos intermedios de policarbonato que están terminados en hidroxilo son conocidos de forma general dentro de la técnica y en bibliografía. Los carbonatos adecuados se seleccionan entre carbonatos de alquileo compuestos de un anillo de 5 a 7 miembros. Entre los carbonatos adecuados para su uso en este punto se incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. Asimismo, son adecuados en este punto dialquilcarbonatos, carbonatos cicloalifáticos y diarilcarbonatos. Los dialquilcarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen dietilcarbonato y dipropilcarbonato. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos dicioalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica y puede haber una o dos de dichas estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser o bien alquilo o bien arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Entre los ejemplos de diarilcarbonatos adecuados que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo se incluyen difenilcarbonato, ditolilcarbonato y dinaftilcarbonato.

Entre los polioles polisiloxano adecuados se incluyen polisiloxanos terminados en alfa-omega-hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. Entre los ejemplos se incluyen poli(dimetil siloxano) terminado con un grupo hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. En algunas realizaciones, los polioles polisiloxano son polisiloxanos terminados en hidroxilo. En algunas realizaciones, los polioles polisiloxano tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 5.000 o de 400 a 3.000.

Los polioles polisiloxano pueden obtenerse por reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o un alcohol de polioxiálquileo para introducir los grupos hidroxilo alcohólicos en la cadena principal de polisiloxano.

En algunas realizaciones, los polisiloxanos pueden representarse por uno o más compuestos que tienen la siguiente fórmula:



5 en la que: cada R¹ y R² es independiente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo bencilo o un grupo fenilo; cada E es OH o NHR³, en la que R³ es hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono; a y b son cada uno de ellos independientemente un número entero de 2 a 8; c es un número entero de 3 a 50. En los polisiloxanos que contienen amino, al menos uno de los grupos E es NHR³. En los polisiloxanos que contienen hidroxilo, al menos uno de los grupos E es OH. En algunas realizaciones, tanto R¹ como R² son grupos metilo.

10 Entre los ejemplos adecuados se incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-hidroxipropilo y poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-amiga-aminopropilo, ambos materiales disponibles en el mercado. Otros ejemplos incluyen polímeros de materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquilenos).

15 El componente polioliol, cuando está presente, puede incluir poli(etilen glicol), poli(tetrametilen éter glicol), poli(óxido de trimetileno), poli(propilen glicol) rematado con óxido de etileno, poli(adipato de butileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de hexametileno), poli(adipato de tetrametileno-co-hexametileno), poli(adipato de 3-metil-1,5-pentametileno), policaprolactona diol, poli(carbonato de hexametilen) glicol, poli(carbonato de pentametilen) glicol, poli(carbonato de trimetilen) glicol, polioles poliéster a base de ácido graso de dímero, polioles a base de aceite vegetal o cualquier combinación de los mismos. Los dimeratos adecuados, preparados a partir de un ácido dímero también son adecuados.

20 Entre los ejemplos de ácidos grasos dímero que se pueden utilizar para preparar polioles poliéster adecuados se incluyen poliéster glicoles/polioles Priplast™ distribuidos en el mercado por Croda y poliéster glicoles Radia® distribuidos en el mercado por Oleon.

En algunas realizaciones, el componente polioliol incluye un polioliol poliéster, un polioliol policarbonato, un polioliol policaprolactona o cualquier combinación de los mismos.

25 En algunas realizaciones, el componente polioliol incluye un polioliol poliéster. En algunas realizaciones, el componente polioliol está esencialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de polioles poliéster. En algunas realizaciones, el componente polioliol utilizado para preparar TPU está sustancialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de polisiloxanos.

30 En algunas realizaciones, el componente polioliol incluye óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, poli(tetrametilen éter glicol), poli(propilen glicol), poli(etilen glicol), copolímeros de poli(etilen glicol) y poli(propilen glicol), epiclorohidrina, y similares o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente polioliol incluye poli(tetrametilen éter glicol).

35 En algunas realizaciones, el polioliol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900. En otras realizaciones, el polioliol tiene un peso molecular promedio en número de al menos 900, 1.000, 1.500, 1.750 y/o un peso molecular promedio en número de hasta 5.000, 4.000, 3.000, 2.500 o, incluso, 2.000.

En algunas realizaciones, el componente polioliol comprende un polioliol poliéster y, en algunas realizaciones, dicho polioliol poliéster es poli(tetrametilen éter glicol), al que se hace referencia también como PTMEG.

40 En algunas realizaciones, el componente polioliol comprende un polioliol poliéster y, en algunas realizaciones dicho polioliol poliéster es el producto de reacción de un diol y ácido adípico para formar un adipato de alquilo. En algunas realizaciones, el polioliol poliéster es adipato de polibutileno, adipato de polietilen glicol, un adipato preparado a partir de una mezcla de butanodiol y etilen glicol o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente polioliol comprende un polioliol policaprolactona. En algunas realizaciones, los polioles poliéster policaprolactona son poliéster dioles lineales derivados de monómeros de caprolactona.

El poliisocianato

45 Las composiciones de poliuretano se preparan utilizando un sistema de reacción que incluye un isocianato. Entre los isocianatos adecuados, se incluye poliisocianato que puede incluir uno o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el componente poliisocianato incluye uno o más diisocianatos.

Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente poliisocianato incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En

algunas realizaciones, el componente poliisocianato está esencialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de diisocianatos alifáticos.

Entre los ejemplos de poliisocianatos útiles se incluyen diisocianatos aromático como 4,4'-metilbis(isocianato de fenilo) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenilen-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Se pueden utilizar mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato puede incluir H12MDI. En algunas realizaciones, el componente poliisocianato está esencialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de diisocianato de hexametileno (HDI).

En algunas realizaciones, se prepara el poliuretano termoplástico con un componente poliisocianato que incluye MDI. En algunas realizaciones, se prepara el poliuretano termoplástico con un componente poliisocianato que consiste esencialmente en MDI. En algunas realizaciones, se prepara el poliuretano termoplástico con un componente poliisocianato que consiste en MDI.

En algunas realizaciones, se prepara el poliuretano termoplástico con un componente poliisocianato que incluye (o consiste esencialmente en o, incluso, consiste en) MDI y al menos uno entre H12MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, y NDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye MDI, H12MDI, HDI o cualquier combinación de los mismos.

20 El expansor de cadena

Las composiciones de poliuretano se preparan empleando un sistema de reacción que incluye a expansor de cadena. Entre los expansores de cadena se incluyen dioles, diaminas, y combinaciones de los mismos.

Los expansores de cadena adecuados incluyen compuestos polihidroxilados relativamente pequeños, como por ejemplo glicoles de cadena corta o alifáticos inferiores que tienen de 2 a 20 o de 2 a 12 o de 2 a 10 átomos de carbono. Entre los ejemplos adecuados se incluyen etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi) fenil]propano (HEPP), hexametilendiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina e hidroxietil resorcinol (HER), y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el expansor de cadena incluye BDO, HDO, 3-metil-1,5-pentanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el expansor de cadena incluye BDO. Se podrían utilizar otros glicoles, como por ejemplo glicoles aromáticos, pero, en algunas realizaciones el poliuretano descrito en el presente documento, que se puede describir también como un poliuretano termoplástico (TPU), está esencialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de dichos materiales.

En algunas realizaciones, el expansor de cadena utilizado para preparar el TPU está sustancialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, el expansor de cadena utilizado para preparar el TPU incluye un expansor de cadena cíclico. Entre los ejemplos adecuados se incluyen CHDM, HEPP, HER, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el expansor de cadena utilizado para preparar el TPU incluye un expansor de cadena cíclico, aromático, por ejemplo HEPP, HER o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el expansor de cadena utilizado para preparar el TPU incluye un expansor de cadena cíclico, alifático, por ejemplo CHDM. En algunas realizaciones, el expansor de cadena utilizado para preparar el TPU está sustancialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de expansores de cadena aromáticos, por ejemplo, expansores de cadena cíclicos, aromáticos. En algunas realizaciones, el expansor de cadena utilizado para preparar el TPU está sustancialmente desprovisto o, incluso, completamente desprovisto de polisiloxanos.

En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena incluye 1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexano dimetilol, 1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, butil etil propano diol (BEPD) o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena incluye 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena incluye 1,4-butanodiol.

En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena comprende un alquien diol lineal. En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena comprende 1,4-butanodiol, dipropilen glicol o una combinación de los dos. En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena comprende 1,4-butanodiol.

En algunas realizaciones, se utilizan glicoles aromáticos como expansor de cadena y suelen ser la opción para aplicaciones de mucho calor. Benceno glicol (HQEE) y xililen glicoles son expansores de cadena adecuados. Xililen glicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil) benceno y 1,2-di(hidroximetil) benceno. Benceno glicol es un expansor de cadena aromático adecuado e incluye específicamente hidroquinona, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter también conocido como 1,4-di(2-hidroxietoxi) benceno; resorcinol, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter también conocido como 1,3-di(2-hidroxietil) benceno; catecol, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter también conocido como 1,2-di(2-hidroxietoxi)

benceno; y combinaciones de los mismos.

Entre los expansores de cadena adecuados se incluyen también expansores de cadena de diamina. Los expansores de cadena de diamina pueden ser alifáticos o aromáticos por naturaleza, como alquilendiaminas de 1-30 átomos de carbonos (p.ej., etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina).

- 5 En algunas realizaciones, la relación molar entre el expansor de cadena y el polioliol está por encima de 1,5. En otras realizaciones, la relación molar entre el expansor de cadena y el polioliol es al menos (o por encima de) 1,5, 2,0, 3,5, 3,7 o, incluso, 3,8 y/o la relación molar entre el expansor de cadena y el polioliol puede llegar hasta 5,0 o, incluso, 4,0.

- 10 En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena incluye HQEE, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1-12-dodecanodiol o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente expansor de cadena incluye HQEE, 1,4- butanodiol o cualquier combinación de los mismos.

Artículos adicionales

- 15 La composición de poliuretano utilizada para preparar las regiones de espuma flexible y/o las regiones que no son espuma descritas en el presente documento puede incluir además un agente de soplado (al menos en la composición de poliuretano utilizada en las regiones de espuma) y/o un tensioactivo de apertura de célula. Pueden estar presentes asimismo otro u otros materiales y/o aditivos en el sistema de reacción y/o mezclarse con el poliuretano producido según el sistema de reacción.

En algunas realizaciones, el agente de soplado incluye agua. Entre los agentes de soplado adecuados se incluyen: hidrocarburos de C₁-C₆ lineales, ramificados o cíclicos; (hidro)fluorocarbono de C₁-C₆ lineal, ramificado o cíclico; N₂, O₂; argón, CO₂ o cualquier combinación de los mismos.

- 20 Entre los tensioactivos de apertura de célula adecuados se incluyen una o más siliconas, copolímeros de siloxano, copolímeros no siloxano, no-siliconas o cualquier combinación de los mismos.

Entre los agentes de soplado adecuados se incluyen clorofluorocarbonos (CFC), hidro clorofluorocarbonos (HCFC), hidrofurocarbonos (HFC), hidrofuro éteres (HFE), hidrofuro olefinas (HFO), cloruro de metileno, hidrocarburos, alcanosatos de alquilo y otros compuestos orgánicos.

- 25 La concentración del (los) agente(s) de soplado en la espuma y/o el sistema de reacción puede ser de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso o de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 12 % en peso o, incluso, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 10 % en peso. El tensioactivo puede constituir menos de aproximadamente 4 % en peso o 0,75 % en peso de la espuma y/o el sistema de reacción.

- 30 El tensioactivo de apertura de célula promueve la apertura de célula de la espuma y tiene como resultado una espuma que es una célula abierta en al menos un 50 %. Entre los ejemplos de tensioactivos de apertura de célula se incluyen siliconas y copolímeros de siloxano, como Niax L-6164, DC-5160, DC-5125, DC 5241, B-8021, L-620, L-6202 (Degussa/Goldschmidt Chemical Corp.; Mapleton, Ill.); L-620 (Union Carbide; Houston, Tex.); L-6202 y Y-10390 (Air Products; Allentown, Pa.) o copolímeros no-siloxano como Ortegol® 500 o Ortegol® 501 y no-siliconas.

- 35 La composición puede comprender además un tensioactivo que promueve el cierre de célula. Entre los ejemplos de tensioactivos de cierre de célula se incluyen siliconas y copolímeros de siloxano, como B8404, DC-193, DC-5598, L5440, L6900 y Silstab 2000 y no-siliconas.

- 40 La concentración del tensioactivo de apertura de célula en la espuma y/o sistema de reacción puede ser de aproximadamente 0,10 % a aproximadamente 4,0 % en peso o de aproximadamente 0,10 % a aproximadamente 1,0 % en peso o, incluso, de aproximadamente 0,20 % a aproximadamente 0,70 % en peso. Si está presente el tensioactivo de cierre de célula, normalmente constituye de aproximadamente 0,10 % a aproximadamente 4,0 % en peso o de aproximadamente 0,50 % a aproximadamente 3,0% en peso. Las personas especializadas en la técnica pueden ajustar las concentraciones del tensioactivo de apertura de célula y el tensioactivo de cierre de célula para obtener la densidad, la resistencia de compresión y la flotabilidad deseadas en la espuma resultante.

- 45 El sistema de reacción utilizado para preparar las composiciones de poliuretano descritas puede incluir además un agente nucleante. Los agentes nucleantes sirven principalmente para aumentar el recuento celular y disminuir el tamaño de célula de la espuma y pueden utilizarse en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina. Entre los agentes nucleantes adecuados se incluyen talco, mezclas de bicarbonato sódico-ácido cítrico, silicato de calcio, dióxido de carbono o cualquier combinación de los mismos.
- 50

Tal como se ha señalado, los agentes de soplado y/o tensioactivos de apertura celular que se pueden utilizar en la composición de espuma descrita pueden añadirse al sistema de reacción y estar presentes durante la reacción que forma el poliuretano o pueden añadirse al poliuretano que es el resultado del sistema de reacción. En dichas realizaciones, el poliuretano puede formarse en una etapa por separado. Pueden añadirse al poliuretano agentes de

soplado y/o tensioactivos de apertura de célula. En algunas realizaciones, los agentes y/o tensioactivos de apertura de célula se añaden al poliuretano fundido inmediatamente antes de la inyección en el molde. A no ser que se señale de otro modo, pueden añadirse los componentes adicionales descritos a continuación al sistema de reacción o al poliuretano que resulta del sistema.

- 5 Las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento pueden contener uno o más componentes adicionales. Dichos componentes adicionales incluyen otros materiales poliméricos que pueden mezclarse con el TPU descrito en el presente documento. Dichos componentes adicionales incluyen uno o más aditivos que pueden añadirse a la composición o mezcla, de polímero para influir en las propiedades de la composición.

10 Las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento pueden mezclarse también con otro u otros polímeros. Los polímeros con los que pueden mezclarse las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento no están limitados en gran medida. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen dos o más de las composiciones de poliuretano descritas. En algunas realizaciones, las composiciones incluyen al menos uno de los materiales de TPU descritos y al menos otro polímero, que no es la composición de poliuretanos descrita.

15 Los polímeros que se pueden utilizar en combinación con las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento incluyen también composiciones de poliuretano más convencionales, como poliuretano termoplástico (TPU) a base de poliéster no caprolactona, TPU a base de poliéter o TPU que contiene tanto poliéster no caprolactona como grupos poliéter. Otros materiales adecuados que pueden mezclarse con los materiales TPU descritos en el presente documento incluyen policarbonatos, poliolefinas, polímeros estirénicos, polímeros acrílicos, polímeros de polioximetileno, poliamidas, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuros de fenileno), poli(cloruros de vinilo),
20 poli(cloruros de vinilo) clorados, poli(ácidos lácticos) o combinaciones de los mismos.

Los polímeros para su uso en las mezclas descritas en el presente documento incluyen homopolímeros y copolímeros. Entre los ejemplos adecuados se incluyen: (1) una poliolefina (PO) como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclico (COC) o combinaciones de los mismos; (ii) un estirénico como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno butadieno (SBR o HIPS), polialfametilrestireno, estireno anhídrido maleico (SMA), copolímero estireno-butadieno (SBC) (como copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) y copolímero estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS)), copolímero estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex de estireno butadieno (SBL), SAN modificado con monómero de etileno propileno dieno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros PS-SBR) o combinaciones de los mismos; (iii) un poliuretano termoplástico (TPU) distinto a los descritos; (iv) una poliamida, como Nylon™, incluyendo poliamida 6,6 (PA66), poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12), una copoliamida (COPA) o combinaciones de los mismos; (v) un polímero acrílico, como poli(acrilato de metilo), poli(metacrilato de metilo), un copolímero de metacrilato de metilo estireno (MS) o combinaciones de los mismos; (vi) un poli(cloruro de vinilo) (PVC), un poli(cloruro de vinilo) clorado (CPVC) o combinaciones de los mismos; (vii) un polioximetileno, como poliacetal; (viii) un poliéster, como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), elastómeros de copoliésteres y/o poliéster (COPE) incluyendo copolímeros de bloque de poliéter-éster como poli(tereftalato de etileno) modificado con glicol (PETG), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), copolímeros de PLA y PGA o combinaciones de los mismos; (ix) un policarbonato (PC), un poli(sulfuro de fenileno) (PPS), un poli(óxido de fenileno) (PPO) o combinaciones de los mismos; o combinaciones de los mismos.

40 En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados de los grupos (i), (iii), (vii), (viii) o alguna combinación de los mismos. En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (i). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (iii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (vii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (viii).

Los aditivos adicionales adecuados para su uso en las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento no están limitados en gran medida. Los aditivos adecuados incluyen pigmentos, estabilizantes de UV, absorbentes de UV, antioxidante, agentes lubricantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de hidrólisis, activadores de reticulación, retardadores de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes reforzantes, mediadores de la adhesión, modificadores de resistencia al impacto, antimicrobianos y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente adicional es un retardador de llama. Los retardadores de llama adecuados no están limitados en gran medida y pueden incluir un retardador de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritrol, un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, dicho retardador de llama puede incluir un retardador de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritrol o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo adecuado de un retardador de llama de fosfato de boro es BUDIT 326, distribuido en el mercado por Budenheim USA, Inc. Cuando está presente, el componente retardador de llama puede estar presente en una cantidad de 0 a 10 por ciento en peso de la composición de poliuretano total, en otras realizaciones de 0,5 a 10 o de 1 a 10 o de 0,5 o de 1 a 5 o de 0,5 a 3 o, incluso, de 1 a 3 por ciento en peso de la composición de poliuretanos total.

Las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento pueden incluir además aditivos adicionales, a los que se puede hacer referencia como estabilizante. Los estabilizantes pueden incluir antioxidantes, como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizantes de la luz, como estabilizantes de luz de amina impedida, y absorbentes de UV de benzotiazol, así como otros estabilizantes del procedimiento y combinaciones de los mismos.

5 En una realización, el estabilizante preferente es Irganox® 1010 de BASF y Naugard® 445 de Chemtura. El estabilizante se utiliza en la cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso y, en otra realización, de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1,5 por ciento en peso de las composiciones de poliuretano.

10 Asimismo, pueden emplearse diversos componentes retardadores de llama inorgánicos convencionales en las composiciones de poliuretano. Entre los retardadores de llama inorgánicos adecuados se incluyen los conocidos entre las personas especializadas en la materia, tales como óxidos de metal, hidratos de óxido de metal, carbonatos de metal, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales, incluyendo talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, arcilla de montmorillonita, a la que se suele hacer referencia como nano-arcilla, y mezclas de las mismas. En una realización, el paquete de retardador de llama incluye talco. El talco en el paquete de retardador de llama promueve propiedades de un alto índice límite de oxígeno (ILO). Los retardadores de llama inorgánicos pueden utilizarse en una cantidad de 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso del peso total de las composiciones de poliuretano.

Pueden utilizarse otros aditivos opcionales más en las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento. Dichos aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluyendo fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), agentes anti-ozono, estabilizantes, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizantes de hidrólisis, estabilizantes de la luz, estabilizantes de luz de amina impedida, absorbentes de UV de benzotriazol, estabilizantes térmicos, estabilizantes para evitar la decoloración, tintes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes reforzantes y combinaciones de los mismos.

Todos los aditivos descritos pueden utilizarse en una cantidad eficaz habitual para estas sustancias. Los aditivos no retardadores de llama pueden utilizarse en cantidades de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, en una realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, y, en otra realización, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del peso total de la composición de poliuretanos.

Estos aditivos adicionales se pueden incorporar en los componentes o en la mezcla de reacción para la preparación de la composición de poliuretano o después de preparar la composición de poliuretano.

35 En algunas realizaciones, hay un adhesivo entre la región de espuma flexible y la región que no es espuma, si bien en otras realizaciones no hay adhesivo y la región de espuma flexible y la región que no es espuma están integradas mediante el procedimiento de fabricación solamente. En algunas realizaciones, la región de espuma flexible es una suela interior y la región que no es espuma es una suela exterior.

La región de espuma flexible.

40 Los artículos integrados descritos en el presente documento incluyen una región de espuma flexible. La región de espuma flexible incluye una composición de poliuretano, en la que la composición de poliuretano útil incluye cualquiera de las descritas. En algunas realizaciones, la composición de poliuretano se somete al moldeo de espuma por inyección para formar la región de espuma flexible.

45 La composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene un peso molecular medio ponderado de 120.000 a 500.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 1,85 a 2,51. La composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 350.000 o de 200.000 a 230.000. El poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma tiene una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,50 o de 2,30 a 2,33.

50 La composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible puede tener: (i) un rebote vertical, medido según ASTM D2632, de al menos 35 por ciento o, incluso, al menos 40 o, incluso, 50 o, en algunas realizaciones, de 35 a 50, de 35 a 45, de 35 a 43 o, incluso, de 40 a 41 y, en otras realizaciones, más de 40 a 60 por ciento; (ii) una deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, medida según ASTM D395, de no más de 8 por ciento o, incluso, no más de 10 o, incluso, 6 por ciento o, en algunas realizaciones, de 4 a 8 o de 5 a 8 o de 4 a 6 o, incluso, de 5 a 6 por ciento; (iii) una deformación permanente por compresión a 50°C, medida según ASTM D395, de no más de 45 por ciento o, incluso, menos de 70, 60, 50 o, incluso, 45 o, incluso, de 20 a 45 o de 20 a 35 o de 25 a 35 o, incluso, de 30 a 35 por ciento; y (iv) un dureza Asker C, medida según ASTM D2240, de 46 a 60 o, incluso, de 40 a 60 o de 45 a 80 o de 45 a 70 o de 46 a 70 o de 46 a 60 o de 48 a 51.

La composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible puede tener: (i) un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéter; (ii) un

5 contenido en segmento duro de 24 a 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster; o (iii) un contenido en segmento duro de más de 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol policaprolactona. El contenido en segmento duro de un poliuretano es el contenido total por ciento en peso del expansor de cadena y el isocianato utilizado para preparar el poliuretano, excluyendo por lo general cualquier otro componente que no participa en la reacción que forma el poliuretano.

10 En algunas realizaciones, la composición de poliuretano de la región de espuma flexible se prepara a partir de: un expansor de cadena que incluye benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos; un polioliol que incluye politetrametilen éter glicol; y un isocianato que incluye diisocianato de 4,4'-metileno difenilo. En otras realizaciones, el expansor de cadena incluye benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos; el polioliol incluye polioliol poliéster adipato de butanodiol, un polioliol poliéster adipato de etilen glicol, un éster adipato de etilen glicol butanodiol mixto o una combinación de los mismos; y el isocianato incluye diisocianato de 4,4'-metileno difenilo.

15 El poliuretano formado según el sistema de reacción descrito y que tiene las propiedades descritas es muy adecuado para su procesamiento en una espuma de poliuretano flexible. Muchos poliuretanos no son tan adecuados y forman espumas insuficientes o, incluso, no forman espuma en absoluto. En algunas realizaciones, las espumas de poliuretano flexibles descritas en el presente documento pueden incluir dos o más poliuretanos preparados a partir de dos o más sistemas de reacción. Naturalmente, el sistema de reacción descrito y el poliuretano resultante pueden aplicarse solamente a uno de los poliuretanos presentes en dichos sistemas, pero, en algunas realizaciones, se podrían aplicar a ambos independientemente. Asimismo, debe señalarse que es posible utilizar agentes de reticulación y materiales similares con los poliuretanos descritos en el presente documento, sin embargo, las propiedades de los poliuretanos, incluyendo su peso molecular medio ponderado y su polidispersidad son en lo que respecta a los materiales antes de la aplicación de cualquier agente de reticulación o material similar, a no ser que se señale lo contrario.

25 En algunas realizaciones, la composición de poliuretano de la región de espuma flexible tiene: (i) una temperatura de cristalización pico, medida según DSC, comprendida entre 40 °C y 205 °C o, incluso, entre 42 y 204, entre 70 y 120, entre 78 y 100 o, incluso, entre 79 y 100 °C; (ii) una temperatura de fusión pico, medida según DSC, entre 106 °C y 206 °C o, incluso, entre 132 y 206, entre 135 y 206, entre 138 y 182 o, incluso, entre 138 y 168 °C; (iii) una diferencia entre la temperatura de fusión pico y la temperatura de cristalización pico, cada una de ellas medidas según DSC, entre 1 grado y 137 grados o, incluso, entre 1,9 y 105, entre 24 y 104 o, incluso, entre 48 y 70 grados; y (iv) una resistencia de fundido medida según Rheotens, entre 0,003 y 0,6 N o, incluso, entre 0,003 y 0,6, entre 0,004 y 0,6, entre 0,04 y 0,5 o, incluso, entre 0,04 y 0,2 N.

30 En otras realizaciones más, la composición de poliuretano de la región de espuma flexible tiene: un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso o, incluso, de 23,9 a 43,3 o de 23,9 a 40,3 o, incluso, de 23,9 a 27,8; y el componente polioliol incluye un polioliol poliéster que, en algunas realizaciones, incluye PTMEG.

35 En otras realizaciones más aún, la composición de poliuretano de la región de espuma flexible tiene: un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster; un contenido en segmento duro de 24 a 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster; o un contenido en segmento duro de más de 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un policaprolactona polioliol.

40 En otras realizaciones más aún, algunas de las espumas moldeadas por inyección de poliuretano flexible descritas en el presente documento tienen: un contenido en segmento duro de 24 a 30 por ciento en peso, y el componente polioliol incluye un polioliol poliéster.

45 En otras realizaciones más aún, algunas de las espumas moldeadas por inyección de poliuretano flexible descritas en el presente documento tienen: un contenido en segmento duro de más de 30 por ciento en peso o, incluso, de 30 a 50 o de 40 a 50 por ciento en peso; y el componente polioliol incluye un polioliol policaprolactona.

Dichas espumas moldeadas por inyección de poliuretano flexibles como las descritas proporcionan no solamente unas buenas propiedades de procesamiento de espuma, sino también un buen equilibrio de las propiedades físicas que hacen que sean particularmente idóneas para diversas aplicaciones, incluyendo, sin limitarse a ellas, suelas de zapatos, medias suelas y suelas interiores, en particular.

50 La región que no es espuma

Los artículos integrados descritos en el presente documento incluyen una región que no es espuma. La región que no es espuma incluye una composición de poliuretano, en la que las composiciones de poliuretano útiles incluyen cualquiera de las descritas.

55 La composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma puede extruirse o termoconformarse. La composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma puede moldearse por inyección.

5 El poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma puede tener un peso molecular medio ponderado de 120.000 a 500.000 y una polidispersidad (Pm/Mn) de 1,85 a 2,51. En otras realizaciones, el poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma puede tener un peso molecular medio ponderado de 100.000 a 500.000 o, incluso, de 150.000 a 300.000 o, incluso, de 200.000 a 350.000 o, incluso, de 200.000 a 230.000. El poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma tiene una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,50 o, incluso, de 2,30 a 2,33.

10 El poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma puede tener: (i) una pérdida de volumen a temperatura ambiente, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³ o, incluso, menos de 75, menos de 60, menos de 55, menos de 50 o, incluso, de 40 a 100 o de 40 a 60 o de 40 a 50 o de 40 a 45 o, incluso, de 40 a 43 mm³; una pérdida de volumen a 65 °C, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³ o, incluso, menos de 70 o menos de 60 o, incluso, de 30 a 60 o de 30 a 55, o de 40 a 55 o de 47 a 55 o, incluso, de 50 a 55 mm³; (iii) un coeficiente de fricción en seco, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5, al menos 0,6, al menos 0,7, al menos 0,8 o de 0,5 a 1.1 o de 0,7 a 1,1 o de 0,8 a 1,1 o de 0,8 a 0,9; y (iv) un coeficiente de fricción en húmedo, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5 o, incluso, de 0,5 a 0,9 o de 0,5 a 0,6 o de 0,55 a 0,9 o de 0,55 a 0,6.

15 En otras realizaciones más aún, el poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma descrito en el presente documento tiene: un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéter; un contenido en segmento duro de 24 a 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster; o un contenido en segmento duro de más de 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol policaprolactona.

20 En algunas realizaciones, la composición de poliuretano de la región de espuma flexible se prepara a partir de: un expansor de cadena que incluye benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos; un polioliol que incluye politetrametilen éter glicol; y un isocianato que incluye diisocianato 4,4'-metilen difenilo. En otras realizaciones, el expansor de cadena incluye benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos; el polioliol incluye polioliol poliéster adipato de butanodiol, un polioliol poliéster adipato de etilen glicol, un éster adipato de etilen glicol butanodiol mixto o una combinación de los mismos; y el isocianato incluye diisocianato de 4,4'-metilen difenilo.

25 En otras realizaciones más, el poliuretano que no es espuma de la región que no es espuma descrita en el presente documento tiene: un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso o, incluso, de 23,9 a 43,3 o de 23,9 a 40,3 o, incluso, de 23,9 a 27,8; y el componente polioliol incluye un polioliol poliéter que, en algunas realizaciones, incluye PTMEG.

30 La invención proporciona también un procedimiento para fabricar los artículos integrados descritos en el presente documento. El procedimiento incluye las etapas de: (I) conformado de una parte que no es espuma de dicha composición de poliuretano; (II) conformado de una parte de espuma flexible a partir de dicha composición de poliuretano directamente sobre dicha parte que no es espuma; con el resultado de un artículo integrado. Cualquiera de las composiciones de poliuretano descritas en el presente documento puede utilizarse en dichos procedimientos. En algunas realizaciones, se utiliza la misma composición de poliuretano para preparar la región que no es espuma y la región de espuma flexible.

35 En algunas realizaciones, la región que no es espuma se fabrica por moldeo por inyección. A continuación, se coloca la región que no es espuma moldeada por inyección dentro del molde, donde tiene lugar el moldeo de espuma por inyección. La composición de poliuretano utilizada para fabricar la región de espuma flexible se somete al moldeo de espuma por inyección en el molde que ya contiene la región que no es espuma moldeada por inyección previamente. Una vez que tiene lugar el espumado dentro del molde, se integra la región de espuma flexible con la región que no es espuma a través de una unión térmica del gas/matriz de poliuretano fundido inyectado con la suela exterior que no es espuma con el resultado de un artículo integrado.

40 En algunas realizaciones, se fabrica el artículo integrado por co-inyección. Primero, se inyecta la composición de poliuretano para la región que no es espuma en el molde y se moldea en la región que no es espuma. A continuación, tiene lugar el moldeo de la espuma por inyección en el mismo molde. Una vez que tiene lugar el espumado dentro del molde, se integra la región de espuma flexible con la región que no es espuma a través de la unión térmica del gas/matriz de poliuretano fundido inyectado con la suela exterior que no es espuma, con el resultado de un artículo integrado.

45 En algunas realizaciones, se fabrica el artículo integrado fabricando la región de espuma flexible y la región que no es espuma por separado, a través de cualquier medio (incluyendo cualquier tecnología de extrusión). A continuación, se pueden integrar las dos regiones a través de un procedimiento de termoconformado adicional. La región que no es espuma se puede extraer o termo-conformar. Por otra parte, la región de espuma flexible también se puede espumar por extrusión o termo-conformar.

Aplicación industrial.

Los artículos integrados descritos en el presente documento pueden utilizarse en una serie de aplicaciones y/o

5 artículos. Entre los ejemplos se incluyen, pero sin limitarse a ellos, aplicaciones para calzado, en las que la región de espuma flexible del artículo es una media suela y la región que no es espuma es una suela exterior. Otras aplicaciones incluyen equipamiento protector personal, equipamiento protector deportivo, aplicaciones de aislamiento térmico, aplicaciones de aislamiento acústico/de sonido, aplicaciones de interior de automóviles, aplicaciones de envasado o cualquier otra serie de aplicaciones en las que se utilizan los materiales de espuma actualmente en combinación con otros materiales que no son espuma.

10 La cantidad de cada componente químico descrito se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente que pueda estar presente habitualmente en el material comercial, es decir, sobre la base de la sustancia química activa a no ser que se indique de otro modo. Sin embargo, a no ser que se indique de otro modo, cada sustancia química o composición a las que se hace referencia en el presente documento han de interpretarse como un material de calidad comercial, que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales de este tipo que, según se entiende, puedan estar presentes normalmente en la calidad comercial. A no ser que se señale de otra forma, todos los valores de pesos moleculares son peso molecular medio ponderado y se pueden medir por GPC.

15 Se sabe que algunos de los materiales descritos pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes en la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (p.ej., de un retardador de llama) pueden desplazarse a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos así formados, incluyendo los productos formados empleando la composición de la tecnología descrita en el presente documento en el uso que tiene por objeto, pueden no ser susceptibles de una fácil descripción. No obstante, todas estas modificaciones y los productos de reacción están incluidos dentro del ámbito de la tecnología descrita en el presente documento; la tecnología descrita en el presente documento abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos.

Ejemplos

25 La tecnología descrita en el presente documento puede entenderse mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos no exhaustivos.

Se prepara y se espuma una serie de poliuretanos para evaluar sus propiedades de procesamiento de espuma y su idoneidad para la región de espuma flexible de los artículos descritos en el presente documento. Los poliuretanos se conforman también en formas que no son espuma para evaluar sus propiedades y su idoneidad para la región que no es espuma de los artículos descritos en el presente documento.

30 La tabla a continuación compendia las formulaciones de los poliuretanos analizados.

TABLA 1

Ejemplo	Poliol	Isocianato	Expansor de cadena	Pm por GPC	Pm/Mn por GPC	Segmento duro (%)
Inv A	Adipato poliéster mixto	Disocianato aromático	Diol alifático	208598	2,33	28,4
Inv B	Adipato poliéster	Disocianato aromático	Diol alifático	301415	2,48	26,4
Comp C	Adipato poliéster mixto	Disocianato aromático	Diol alifático	478218	2,46	24,8
Comp D	Adipato poliéster	Disocianato aromático	Diol alifático	235718	2,29	23,4
Comp E	Poliéter	Disocianato aromático	Diol alifático	191225	2,34	48,1

35 Se plastifica cada uno de los poliuretanos descritos en la Tabla 1 anterior con la energía térmica, que se proporciona mediante un tambor calentado y energía de cizalla por rotación de tornillo dentro del tambor. Una vez plastificado completamente el poliuretano dentro del tambor, se inyecta directamente un agente de soplado físico, en un estado fluido super crítico, en el tambor y se solubiliza en el poliuretano plastificado. Se homogeneizan el agente de soplado físico inyectado y el poliuretano fundido por rotación del tornillo que tiene secciones de mezclado especialmente diseñadas. A continuación, se inyecta un volumen establecido de la mezcla de agente de soplado y poliuretano homogeneizada en un molde confinado. Durante la etapa de inyección, arranca el procedimiento de espumado de la

mezcla de agente de soplado y el poliuretano inicial. Una vez completada la inyección, se libera la presión del molde y tiene lugar un espumado secundario con el resultado de una espuma moldeada por inyección de poliuretano flexible.

5 A medida que se espuma cada material de poliuretano, se valora en cuanto a sus propiedades de procesamiento. En la tabla, a continuación, se presenta un compendio de dichas valoraciones, en el que los intervalos de valoración oscilan entre 0 y 10, indicando 0 un comportamiento inestable y 10, el mejor comportamiento posible. Las áreas en las que las muestras se valoran incluyeron la consistencia entre disparo y disparo del material, la uniformidad de la muestra, la calidad superficial de la espuma resultante, la capacidad de expansión del material y la estructura de la espuma centrándose en la uniformidad de los huecos y la falta de grandes huecos.

10 **TABLA 2**

Ejemplo	Consistencia entre disparo y disparo	Uniformidad de muestra	Calidad superficial	Capacidad de expansión	Estructura de espuma
Inv A	7	8	7	5	8
Inv B	8	5	7	5	5
Comp C	8	4	9	2	4
Comp D	6	2	3	5	3
Comp E	8	8	7	8	8

15 A continuación, se analiza cada uno de los poliuretanos descritos en la Tabla 1 y espumado después para medir: (1) su rebote vertical, aplicando ASTM D2632; (ii) su deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, aplicando ASTM D395; (iii) su deformación permanente por compresión a 50 °C, aplicando ASTM D395; y su dureza Asker C, aplicando ASTM D2240. Para las partes de espuma, un mayor rebote vertical, una menor deformación permanente por compresión y una mayor dureza Asker C indica un mejor comportamiento.

20 Por otra parte, también se moldea por inyección cada uno de los poliuretanos descritos en la Tabla 1 para formar una parte no espumada que se analiza después para medir su abrasión DIN aplicando ASTM D5963, medir la pérdida de volumen a temperatura ambiente y también a 65 °C en mm³; y su coeficiente de fricción (COF) Plint en húmedo y en seco aplicando una prueba desarrollada internamente basada en ASTM F2333. En virtud de esta prueba del COF, la muestra de material que se analiza es circular con un diámetro de 3,5 cm (1 y 3/8 pulgadas) y un espesor de aproximadamente 0,3 cm (1/8 pulgadas). Las muestras se analizan a 9 Hz durante 3 segundos cada una frente a un sustrato de madera dura revestido. Se analiza cada uno de los materiales al menos cinco veces y se registra la media. Se aplica agua a la superficie cuando se mide el COF en húmedo. Para las partes que no son espuma, una abrasión DIN más baja en ambas condiciones y un coeficiente de fricción más alto en ambas condiciones indica un mejor comportamiento.

TABLA 3

Ejemplo	Rebote vertical (%)	Deformación permanente por compresión temperatura ambiente	Deformación permanente por compresión a 50 °C	Dureza de Asker C	Abrasión DIN a temperatura ambiente	Abrasión DIN a 65 °C	COF Plint en seco	COF Plint en húmedo
Inv A	40,50	5,46	31,13	49,57	42,42	54,84	0,71	0,57
Inv B	46,75	32,67	84,53	38,08	44,06	37,06	0,72	0,51
Comp C	31,50	8,81	81,36	38,14	43,40	59,78	0,86	0,49
Comp D	43,50	4,77	51,89	45,33	102,68	127,94	1,01	0,42
Comp E	32,08	8,36	45,60	61,86	45,85	46,67	1,08	0,25

30 Los resultados muestran que los Ejemplos A y B, de la invención, y A en particular, tienen el mejor equilibrio de propiedades en global, cuando se evalúan como una espuma y cuando se evalúan como no espuma. Por tanto, los

Ejemplos A y B proporcionan la mejor combinación de propiedades para fabricar los artículos integrados descritos, que incluyen tanto una región de espuma flexible como una región que no es espuma.

5 Asimismo, se preparan varios artículos integrados utilizando los poliuretanos descritos en la Tabla 1. Para estos ejemplos se prepara una región que no es espuma por moldeo por inyección. A continuación, se coloca la región que no es espuma moldeada por inyección dentro del molde, en el que tiene lugar el moldeo de espuma por inyección. La composición de poliuretano utilizada para preparar la región de espuma flexible se somete al moldeo de espuma por inyección en el molde que ya contiene la región que no es espuma moldeada por inyección previamente. Una vez que tiene lugar el espumado dentro del molde, se integra la región de espuma flexible con la región que no es espuma a través de la unión térmica del gas/matriz de poliuretano fundido inyectado con la suela exterior que no es espuma, con el resultado de un artículo integrado. Los detalles de estos artículos integrados se compendian en la tabla a continuación.

TABLA 4

Ejemplo	TPU en espuma	TPU no espuma
Artículo A	Inv A	Inv A
Artículo B	Inv B	Inv B
Artículo C	Inv A	Inv B
Artículo D	Inv B	Inv A

15 La mención de cualquier documento no constituye una admisión de que dicho documento se califique como técnica anterior o que constituya el conocimiento general entre las personas especializadas en ninguna jurisdicción. Debe entenderse que las cantidades, intervalos y relaciones superior e inferior expuestas en el presente documento pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la tecnología descrita en el presente documento se pueden utilizar junto con los intervalos y cantidades para cualquier otro elemento.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión enlace “que comprende”, que es sinónima de “que incluye”, “que contiene” o “que se caracteriza por” es inclusiva o está abierta, y no excluye otros elementos o etapas de procedimiento adicionales no citados. Sin embargo, cada vez que se mencione “que comprende” en el presente documento, se pretende que dicho término abarque también, como realizaciones alternativas, las expresiones “que consiste esencialmente en” y “que consiste en”, en las que “que consiste en” excluye cualquier elemento o etapa no especificada y “consiste esencialmente en” permite la inclusión de elementos o etapas adicionales que no se han citado que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la composición o procedimiento en consideración. Es decir “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y nuevas de la composición en consideración.

30 Si bien se ha mostrado ciertas realizaciones y detalles representativos con el fin de ilustrar la tecnología objeto de la invención descrita en el presente documento, para las personas especializadas en la materia serán evidentes diversos cambios y modificaciones que se pueden introducir sin por ello alejarse del ámbito objeto de la invención. En este sentido, el ámbito de la tecnología descrita en el presente documento debe limitarse solamente con las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo integrado que comprende (a) una región de espuma flexible; y (b) una región que no es espuma; en el que dicha región de espuma flexible y dicha región que no es espuma comprenden una composición de poliuretano; y en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene un peso molecular medio ponderado de 120.000 a 500.000, y una polidispersidad (Pm/Mn) de 1,85 a 2,51; y en el que la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tiene un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 350.000, y una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,50.
2. El artículo integrado de la reivindicación 1 en el que la región de espuma flexible es una media suela, y en el que la región que no es espuma es una suela exterior.
3. El artículo integrado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el que dicha composición de poliuretano comprende el producto de reacción de: (i) al menos un polioliol, (ii) al menos un isocianato, y (iii) al menos un expansor de cadena; y en el que dicha composición de poliuretano se somete a moldeo de espuma por inyección para formar dicha región de espuma flexible, y en el que dicha composición de poliuretano se moldea por inyección para formar dicha suela exterior que no es espuma.
4. El artículo integrado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tiene: (i) una pérdida de volumen a temperatura ambiente, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (ii) una pérdida de volumen a 65 °C, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (iii) un coeficiente de fricción en seco, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5; y (iv) a coeficiente de fricción en húmedo, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5.
5. El artículo integrado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene:
- (i) un rebote vertical, medido según ASTM D2632, de al menos 35 %;
 - (ii) una deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, medida según ASTM D395, de no más de 8 %;
 - (iii) una deformación permanente por compresión a 50 °C, medida según ASTM D395, de no más de 45 %; y
 - (iv) una dureza Asker C, medida según ASTM D2240, de 35 a 60.
6. El artículo integrado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible y la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tienen ambas:
- (i) un contenido en segmento duro de 23,5 a 45,0 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster;
 - (ii) un contenido en segmento duro de 24 a 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol poliéster; o
 - (iii) un contenido en segmento duro de más de 30 por ciento en peso, y el componente polioliol comprende un polioliol policaprolactona.
7. El artículo integrado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el expansor de cadena comprende benceno glicol, 1,4-butanodiol o una combinación de los mismos; en el que el polioliol comprende polioliol poliéster adipato de butano diol, un polioliol poliéster adipato de etilen glicol, un éster adipato de etilen glicol butanodiol mixto o una combinación de los mismos; y en el que el isocianato comprende diisocianato de 4,4'-metileno difenilo.
8. Un artículo para calzado que comprende: a) la suela exterior y la media suela integradas de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, y b) una parte superior unida a la suela exterior y la media suela integradas.
9. Un procedimiento de fabricación de un artículo integrado que comprende (a) una región de espuma flexible; y (b) una región que no es espuma, en el que dicha región de espuma flexible y dicha región que no es espuma comprenden una composición de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- I. formar una parte que no es espuma a partir de dicha composición de poliuretano,
 - II. formar una espuma flexible a partir de dicha composición de poliuretano directamente sobre dicha parte que no es espuma;
- en la que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene un peso molecular medio ponderado de 120.000 a 500.000, y una polidispersidad (Pm/Mn) de 1,85 a 2,51; y en la que la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tiene un peso molecular medio ponderado de 200.000 a 350.000, y una polidispersidad (Pm/Mn) de 2,30 a 2,50 con el resultado de un artículo integrado.

ES 2 669 345 T3

10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que la región de espuma flexible es una media suela, y en el que la región que no es espuma es una suela exterior.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10 en el que dicha composición de poliuretano comprende el producto de reacción de:
- 5 (i) al menos un polioliol, (ii) al menos un isocianato, y (iii) al menos un expansor de cadena; y en el que dicha composición de poliuretano se somete a moldeo de espuma por inyección para formar dicha parte de espuma flexible y en el que dicha composición de poliuretano se moldea por inyección para formar dicha parte que no es espuma.
- 10 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 en el que la composición de poliuretano no espumada de dicha región que no es espuma tiene: (i) una pérdida de volumen a temperatura ambiente, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (ii) una pérdida de volumen a 65 °C, medida según la prueba de abrasión DIN, de menos de 100 mm³; (iii) un coeficiente de fricción en seco, medido según la prueba de coeficiente de fricción de Plint, de al menos 0,5; y (iv) un coeficiente de fricción en húmedo, medido según la prueba de COF de Plint de al menos 0,5.
- 15 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 en el que la composición de poliuretano espumada de dicha región de espuma flexible tiene:
- (i) un rebote vertical, medido según ASTM D2632, de al menos 35 %;
- (ii) una deformación permanente por compresión a temperatura ambiente, medida según ASTM D395, de no más de 8 %;
- 20 (iii) una deformación permanente por compresión a 50 °C, medida según ASTM D395, de no más de 45 %; y
- (iv) una dureza Asker C, medida según ASTM D2240, de 35 a 60.