

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 872**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/236** (2006.01)

**C08J 9/35** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2008 PCT/EP2008/050172**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2008 WO08087078**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2008 E 08701337 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2109637**

54 Título: **Sistema híbrido de elastómeros y poliuretanos termoplásticos en forma de espuma**

30 Prioridad:

**16.01.2007 EP 07100613**

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

**05.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK;  
SCHÜTTE, MARKUS y  
BRAUN, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

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

ES 2 692 872 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

Sistema híbrido de elastómeros y poliuretanos termoplásticos en forma de espuma

5 La presente invención se refiere a un material híbrido que contiene una matriz de poliuretano y a las partículas de poliuretano termoplástico en forma de espuma allí presentes, así como un procedimiento para la fabricación de tales materiales híbridos y el uso de estos materiales híbridos como pavimentos, sillines de bicicleta, acolchados y suelas para zapatos.

10 En las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos se encuentran otras formas de realización de la presente invención. Se entiende que los rasgos del objetivo de acuerdo con la invención, mencionados anteriormente y los que se van a aclarar a continuación, no son aplicables sólo en la respectiva combinación indicada, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención.

15 Debido a su amplio perfil de propiedades en una multiplicidad de aplicaciones, los poliuretanos son usados actualmente. Al respecto, los poliuretanos pueden ser usados tanto en forma compacta como también en forma de espuma, en la que es posible un ámbito de densidad muy amplio desde cuerpos compactos con una densidad mayor a 1,00 g/cm<sup>3</sup> hasta aproximadamente 0,01 g/cm<sup>3</sup> para cuerpos en forma de espuma. Al respecto, los poliuretanos pueden estar presentes por ejemplo en forma de durómeros, elastómeros, elastómeros termoplásticos (TPU), elastómeros microcelulares, espumas integrales, espumas blandas, espumas duras o espumas semiduras. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulos 5 a 8 así como 10 - 12 se encuentran otros detalles de ello.

20 Mediante combinación de poliuretano con otros materiales pueden fabricarse también materiales compuestos, mediante los cuales se amplía más el ámbito de uso del material "poliuretano". De este modo, mediante la incorporación de partículas en forma de espuma dentro de una matriz de poliuretano, es posible obtener materiales híbridos con densidad reducida y propiedades particulares y/o disminuir los costes de material.

25 A partir del documento US 2003 / 181 536 se conoce la fabricación de espumas de poliuretano a base de pellas que pueden expandirse. El documento DE 2007248 describe la formación de espuma de partículas entrecruzadas de poliestireno, junto con una mezcla de reacción de poliuretano. El documento DE 2122482 describe la formación de espuma de polímeros termoplásticos que contienen propelentes, como polimerizados de vinilo, polietileno, polipropileno, poliésteres, poliéteres y metacrilatos, en espumas de poliuretano, que se basan preferiblemente en poliéter y predominantemente tienen celda abierta. Estos materiales son usados principalmente como materiales acolchados.

30 Son desventajas de tales materiales conocidos, la mala adherencia entre la matriz de poliuretano y las partículas de espuma, y con ello una aplicabilidad sólo limitada. Por ejemplo, tales materiales compuestos no son adecuados para aplicaciones en las cuales el material compuesto tiene que reaccionar de manera elástica a cargas recurrentes. Otra desventaja de los materiales híbridos conocidos es que es posible solo de manera limitada el reciclaje de materiales no homogéneos. Además, el uso de materiales con elevada temperatura vítrea, como por ejemplo poliestireno, como partículas en forma de espuma presentes en el material de la matriz, conduce a que la elasticidad del material híbrido por debajo de esta temperatura vítrea, es sólo en baja.

40 El documento WO 2006/015440 divulga materiales híbridos de una matriz de poliuretano y partículas de poliuretano en forma de espuma allí presentes, por ejemplo material de reciclaje. Es una desventaja de tales materiales compuestos de poliuretano y espuma de poliuretano reciclado, una mala adherencia entre las partículas de reciclaje en forma de espuma y el material de la matriz. Además, las propiedades mecánicas de un material así son también dignas de mejoramiento.

Por ello, es objetivo de la presente invención suministrar un material híbrido, que muestre una adherencia mejorada entre el material de la matriz y las partículas en forma de espuma.

45 Otro objetivo de la invención es suministrar un material híbrido que, en comparación con un material análogo con la misma densidad total, exhiba muy buenas propiedades mecánicas, como una elasticidad mejorada así como una alta resistencia al desgarre.

50 El objetivo de acuerdo con la invención es logrado mediante un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1, que exhibe una matriz de poliuretano y partículas de poliuretano termoplástico en forma de espuma allí presentes, en el que las partículas en forma de espuma exhiben una piel superficial cerrada. Al respecto, la matriz puede rodear total o parcialmente las partículas en forma de espuma.

En el marco de esta invención, los materiales en los cuales una espuma está rodeada por un material de matriz, son denominados como materiales híbridos. Al respecto, el material de matriz puede consistir en un material compacto o así mismo en una espuma.

En el sentido de la invención, el poliuretano comprende todos los productos de poliadición de poliisocianato elásticos conocidos. Estos comprenden en particular productos masivos de poliadición de poliisocianato, como geles viscoelásticos o poliuretanos termoplásticos, y espumas elásticas a base de productos de poliadición de poliisocianato, como espumas blandas, espumas semiduras o espumas integrales. Además, en el sentido de la invención, se entiende por poliuretanos las mezclas elásticas de polímeros, que contienen poliuretanos y otros polímeros, así como espumas de estas mezclas de polímero. Preferiblemente la matriz es un aglutinante compacto de poliuretano curado, una espuma elástica de poliuretano o un gel viscoelástico.

Al respecto, se entiende por un aglutinante de poliuretano una mezcla que consiste en hasta por lo menos 50 % en peso, preferiblemente hasta por lo menos 80 % en peso y en particular hasta por lo menos 95 % en peso de un prepolímero que exhibe grupos isocianato, denominado a continuación como prepolímero de isocianato. Al respecto, la viscosidad del aglutinante de poliuretano de acuerdo con la invención está preferiblemente en un intervalo de 500 a 4000 mPa.s, de modo particular preferiblemente de 1000 a 3000 mPa.s, medido a 25 °C de acuerdo con DIN 53 018.

En el marco de la invención, bajo espumas de poliuretano se entienden espumas de acuerdo con DIN 7726. Al respecto, las espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión a 10 % de pandeo o resistencia a la compresión de acuerdo con DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de 15 kPa y menos, preferiblemente 1 a 14 kPa y en particular 4 a 14 kPa. Las espumas semiduras de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben una tensión de compresión a 10 % de pandeo de acuerdo con DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de más de 15 a menos de 80 kPa. Preferiblemente las espumas semiduras de poliuretano y espumas blandas de poliuretano de acuerdo con la invención disponen de una apertura de celda de acuerdo con DIN ISO 4590 de más de 85 %, de modo particular preferiblemente más de 90 %. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 5 se encuentran otros detalles sobre las espumas blandas de poliuretano y espumas semiduras de poliuretano de acuerdo con la invención.

En el marco de esta invención se entiende por espumas de elastómeros de poliuretano las espumas de poliuretano de acuerdo con DIN 7726, que después de una breve deformación de 50 % de la densidad de acuerdo con DIN 53 577, después de 10 minutos, no exhiben ninguna deformación remanente mayor a 2 % de la densidad de partida. Al respecto puede ser una espuma semidura de poliuretano o una espuma blanda de poliuretano.

Las espumas integrales de poliuretano son espumas de poliuretano de acuerdo con DIN 7726 con una zona de borde que, condicionado por el proceso de moldeo, exhibe una densidad mayor que la del núcleo. El promedio de densidad cruda total entre el núcleo y la zona de borde está al respecto preferiblemente por encima de 0,1 g/cm<sup>3</sup>. También, en el sentido de la invención las espumas integrales de poliuretano pueden ser espumas semiduras de poliuretano o espumas blandas de poliuretano. En el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 7 se encuentran otros detalles de las espumas integrales de poliuretano.

La densidad del material de la matriz es preferiblemente de 1,2 a 0,01 g/cm<sup>3</sup>. De modo particular preferiblemente el material de la matriz es una espuma elástica o una espuma integral con una densidad de 0,8 a 0,1 g/cm<sup>3</sup>, en particular de 0,6 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> o material compacto, por ejemplo un aglutinante de poliuretano curado.

Las partículas en forma de espuma consisten al respecto en un material de poliuretano termoplástico en forma de espuma. Estas partículas en forma de espuma tienen preferiblemente un diámetro de 0,1 mm a 10 cm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 cm y de modo particular preferiblemente de 1 mm a 2 cm y tienen preferiblemente forma de esfera o de elipse. Para las que no tienen forma de esfera, por ejemplo partículas con forma de elipse, el diámetro significa el eje más largo. Las partículas en forma de espuma tienen una densidad de preferiblemente 0,005 a 0,50 g/cm<sup>3</sup>, de modo particular preferiblemente de 0,01 a 0,3 g/cm<sup>3</sup> y en particular de 0,02 a 0,2 g/cm<sup>3</sup>. De acuerdo con la invención, las partículas en forma de espuma exhiben una piel exterior compacta. Al respecto, se entiende por una piel compacta, que las celdas de espuma en la zona exterior de las partículas en forma de espuma, son más pequeñas que en su interior. De modo particular preferiblemente la zona exterior de las partículas en forma de espuma no contiene poros.

Preferiblemente, las partículas en forma de espuma se basan en un poliuretano termoplástico, para cuya fabricación se usó politetrahidrofurano. El peso molecular del politetrahidrofurano usado es preferiblemente 600 a 2500 g/mol. En otra forma preferida de realización, para la fabricación de las partículas en forma de espuma se usa un poliesterpolialcohol con un peso molecular de 500 a 2500 g/mol, preferiblemente 600 a 900 g/mol.

Un material híbrido que contiene una matriz de poliuretano y partículas en forma de espuma de poliuretano termoplástico allí presentes, es fabricado preferiblemente mediante mezcla de (a) poliisocianatos con (b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos, (c') partículas expandibles de poliuretano termoplástico, que contienen agente propelente en forma dispersa o disuelta, así como dado el caso (d) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, (e) catalizadores, (f) agentes propelentes y (g) otros aditivos, y reacción hasta dar el material híbrido, en la que la reacción ocurre bajo condiciones que conducen a la

expansión de las partículas (c') expandibles.

En otra forma de realización de la invención, el material híbrido de acuerdo con la invención es fabricado preferiblemente mediante mezcla de (a) poliisocianatos con (b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos, (c") partículas expandidas de poliuretano termoplástico así como dado el caso (d) agentes de alargamiento de cadena y/o (e) catalizadores, (f) agentes propelentes y (g) otros aditivos, y reacción hasta dar el material híbrido.

Los poliisocianatos (a) orgánicos y/o modificados usados para la fabricación de los materiales compuestos de poliuretano de acuerdo con la invención, comprenden los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos di o polivalentes conocidos del estado de la técnica (componente  $\alpha$ -1) así como cualquier mezcla de ellos. Son ejemplos 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, las mezclas de difenilmetanodiisocianatos monoméricos y homólogos de núcleos superiores del difenilmetanodiisocianato (MDI de polímero), tetrametilendiisocianato, hexa-metilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato (TDI) o mezclas de los mencionados isocianatos.

Preferiblemente se usa 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferiblemente puede contener 0 a 20 % en peso de 2,4' MDI y cantidades pequeñas, hasta aproximadamente 10 % en peso, de poliisocianatos modificados con alofanato o uretonimina. Pueden usarse también cantidades pequeñas de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI de polímero). La cantidad total de estos poliisocianatos con funcionalidad superior no debería ser mayor a 5 % en peso del isocianato usado.

El componente (a) de poliisocianato es usado preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción de los poliisocianatos (a-1) descritos previamente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con polioles (a-2), hasta dar el prepolímero. Preferiblemente, para la fabricación de los prepolímeros de acuerdo con la invención, se usa 4,4'-MDI junto con MDI modificado con uretonimina y polioles comunes en el mercado, a base de poliésteres, por ejemplo provenientes de ácido adípico, o poliéteres, por ejemplo provenientes de óxido de etileno y/o óxido de propileno.

Los polioles (a-2) son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en el "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.1.

Los prepolímeros a base de éter son obtenidos preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos (a-1), de modo particular preferiblemente 4,4'-MDI, con polioxipropileno- y/o polioxipropileno-polioxietileno-polioles difuncionales o trifuncionales. Su fabricación ocurre principalmente mediante la adición de catálisis básica conocida en general de óxido de propileno solo o en mezcla con óxido de etileno sobre sustancias de partida que tienen H funcionales, en particular OH funcionales. Como sustancias de partida sirven por ejemplo agua, etilenglicol o propilenglicol o glicerina o trimetilolpropano. Además, como catalizadores pueden usarse también compuestos de cianuro con varios metales, los denominados catalizadores DMC. Por ejemplo, como componente (a-2) pueden usarse poliéteres, como se describe a continuación bajo (b).

En el uso de mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno se usa preferiblemente el óxido de etileno en una cantidad de 10-50 % en peso, referida a la cantidad total de óxido de alquileno. La introducción del óxido de alquileno puede ocurrir aquí en modo de bloque o como mezcla aleatoria. De modo particular se prefiere la introducción de un bloque terminal de óxido de etileno ("bloqueo con EO"), para aumentar el contenido de grupos terminales OH primarios reactivos. El promedio aritmético de peso molecular de los polioles (a-2) está preferiblemente entre 1750 y 4500 g/mol.

En la fabricación de los prepolímeros de isocianato, dado el caso a los mencionados polioles se agregan agentes de alargamiento de cadena o agentes de entrecruzamiento corrientes. Bajo d) se describen a continuación tales sustancias. De modo particular preferiblemente, como agente de alargamiento de cadena o agente de entrecruzamiento se usan dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Los compuestos b) de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de H reactivos frente a los grupos isocianato pueden ser por ejemplo polieteroles o poliesteroles.

Los polieteroles son fabricados de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con adición de por lo menos una molécula iniciadora, que tiene unidos 2 a 3 átomos reactivos de hidrógeno, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio o borofluoruro-eterato, de uno o varios óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileno. Son óxidos de alquileno adecuados por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Además, como catalizadores pueden usarse también compuestos de cianuro con varios metales, los denominados

catalizadores DMC. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de manera sucesivamente alterna o como mezclas. Preferiblemente se usan mezclas de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, en las que el óxido de etileno es usado en cantidades de 10 a 50 % como bloque terminal de óxido de etileno ("bloqueo con EO"), de modo que los polioles que surgen exhiben más de 70 % de grupos OH terminales primarios.

- 5 Como molécula iniciadora entran en consideración agua o alcoholes di o trivalentes, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

Los polieterpolioles, preferiblemente polioles de polioxipropileno-polioxietileno, poseen una funcionalidad de 2 a 3 y pesos moleculares de 1.000 a 8.000, preferiblemente de 2.000 a 6.000 g/mol.

- 10 Los poliesterpolioles pueden ser preparados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Al respecto, los ácidos dicarboxílicos libres pueden ser usados tanto individualmente como también en mezcla mutua. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Preferiblemente se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácidos succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidad de por ejemplo 20 a 35:35 a 50:20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes di y polivalentes, en particular dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferiblemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden usarse además poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

- 25 Para la preparación de los poliesterpolioles puede realizarse policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o sus derivados con alcoholes polivalentes, en ausencia de catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros, en el producto fundido a temperaturas de 150 a 250°C, preferiblemente 180 a 220°C, dado el caso bajo presión reducida, hasta el número de ácido deseado, que es preferiblemente inferior a 10, de modo particular preferiblemente inferior a 2. De acuerdo con una forma preferida de realización, se realiza la policondensación como mezcla de esterificación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta un número de ácido de 80 a 30, preferiblemente 40 a 30, bajo presión normal y a continuación bajo una presión inferior a 500 mbar, preferiblemente 50 a 150 mbar. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxido de metal o sales de metal. Sin embargo, la policondensación puede ser ejecutada también en fase líquida en presencia de agentes diluyentes y/o de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la separación por destilación del azeótropo del agua de condensación. Para la preparación de los poliesterpolioles se realiza la policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados con alcoholes polivalentes, ventajosamente en la relación molar de 1:1 a 1,8, preferiblemente 1:1,05 a 1,2.

- 40 Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4, en particular de 2 a 3, y un peso molecular de 480 a 3000, preferiblemente 1000 a 3000 g/mol.

Preferiblemente como compuestos b) de alto peso molecular se usan mezclas que contienen polieteroles y poliesteroles.

- 45 Como polioles son adecuados además polioles modificados con polímero, preferiblemente poliesteroles o polieteroles modificados con polímero, de modo particular preferiblemente polieteroles injertos o poliesteroles injertos, en particular polieteroles injertos. Con ello, es un denominado polioliol polimérico, el cual exhibe comúnmente un contenido de polímeros, preferiblemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferiblemente 10 a 55 % en peso, de modo particular preferiblemente 30 a 55 % en peso y en particular 40 a 50 % en peso. Estos poliesteroles poliméricos son descritos por ejemplo en WO 05/098763 y EPA-250 351 y son preparados comúnmente mediante polimerización por radicales de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida, en un poliesterol que sirve como base de injerto. Las cadenas laterales surgen en general mediante transferencia de los radicales de cadenas de polímero en crecimiento, sobre poliesteroles o polieteroles. El polioliol polimérico contiene, aparte de los copolimerizados injertos, predominantemente los homopolímeros de olefinas, dispersos en poliesteroles o polieteroles no modificados.

- 55 En una forma preferida de realización, se usan como monómeros acrilonitrilo, estireno, acrilonitrilo y estireno, en particular preferiblemente exclusivamente estireno. Los monómeros son copolimerizados dado el caso en presencia

de otros monómeros, un macrómero, un moderador y usando un iniciador por radicales, usualmente compuestos azo o de peróxido, en un poliéster o polieterol como fase continua. Este procedimiento es descrito por ejemplo en los documentos DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537.

5 Durante la polimerización por radicales, se incorporan los macrómeros en la cadena de copolímero. Mediante ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéster o poliéter y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, los cuales actúan como facilitadores de fase en la interfaz de la fase continua y la fase dispersa y suprimen la aglomeración de las partículas de poliéster polimérico. La cantidad de los macrómeros es comúnmente 1 a 20 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliol polimérico.

10 Si en el compuesto b) de alto peso molecular está presente poliol polimérico, éste está presente preferiblemente junto con otros polioles, por ejemplo polieteroles, poliesteroles o mezclas de polieteroles y poliesteroles. De modo particular preferiblemente la cantidad de poliol polimérico es mayor a 5 % en peso, referida al peso total del componente (b). Los polioles poliméricos pueden estar presentes por ejemplo, referido al peso total del componente (b) en una cantidad de 7 a 90 % en peso, o de 11 a 80 % en peso. De modo particular preferiblemente el poliol polimérico es poliéster polimérico o polieterol polimérico.

15 Como partículas (c') expandibles de poliuretano termoplástico, que contienen agente propelente en forma dispersa o disuelta, pueden usarse por ejemplo partículas de poliuretano termoplástico impregnadas con agente propelente. Por ejemplo en el documento WO 94/20568 y WO 2007/082838 se describen tales partículas y su fabricación.

20 De modo particular preferiblemente, para la fabricación de las partículas (c') expandibles se usan poliuretanos termoplásticos, en los cuales el intervalo de fusión para una medición por DSC con una tasa de calentamiento de 20 K/min comienza por debajo de 130 °C, de modo particular preferiblemente por debajo de 120 °C y en los cuales el poliuretano termoplástico (también denominado como TPU) a 190 °C y un peso de carga de 21,6 kg de acuerdo con DIN EN ISO 1133, exhibe máximo una tasa de flujo en fundido (MFR) de 250 g/10 min, de modo particular preferiblemente una tasa de flujo en fundido inferior a 200 g/10 min. Preferiblemente el poliuretano termoplástico que tiene agente propelente exhibe un promedio de diámetro de 0,1 a 10 mm.

25 Un poliuretano termoplástico así se basa preferiblemente en un polialcohol, de modo particular preferiblemente en polieterdiol. Al respecto, entra en consideración de modo particular preferiblemente politetrahidrofurano. De modo particular preferiblemente el TPU se basa en politetrahidrofurano con un peso molecular entre 600 g/mol y 2500 g/mol. Los polialcoholes están para el uso tanto individualmente como también en mezcla mutua.

30 De modo alternativo, pudieron alcanzarse buenos resultados con TPU, que se basa en poliesteralcohol, preferiblemente poliesterdiol, preferiblemente a base de ácido adipico y butano-1,4-diol, con un peso molecular entre 500 y 2500 g/mol, de modo particular preferiblemente en 600 g/mol y 900 g/mol.

35 La preparación de poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención ocurre por ejemplo mediante reacción de isocianatos (c1) con compuestos reactivos frente a los isocianatos con un peso molecular de 500 a 10000 (c2) y dado el caso agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 50 a 499 (c3), dado el caso en presencia de catalizadores (c4) y/o de sustancias auxiliares y/o aditivos (c5) corrientes.

40 Como isocianatos (c1) orgánicos pueden usarse en general isocianatos, preferiblemente diisocianatos, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametildiisocianato, 2-metilpentametilendiisocianato, 2-etil-butilen-1,4diisocianato, pentametilendiisocianato, butilen-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrolohexilmetano-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato.

45 Como compuestos (c2) reactivos frente a los isocianatos pueden usarse los compuestos conocidos en general, reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodioles, que son agrupados comúnmente también bajo el concepto "polioles", con promedio aritmético de pesos moleculares de 500 a 8000, preferiblemente 600 a 6000, en particular 800 a 4000 g/mol, y preferiblemente un promedio de funcionalidad de 1,8 a 2,3, preferiblemente 1,9 a 2,2, en particular 2, así como mezclas de ellos.

50 En una forma de realización preferida de modo particular, el compuesto (c2) reactivo frente a los isocianatos consiste en un politetrahidrofurano con un promedio aritmético de peso molecular de 600 a 2500 g/mol.

En otra forma de realización preferida de modo particular el compuesto (c2) reactivo frente a los isocianatos consiste en un poliesteralcohol preferiblemente poliesterdiol, preferiblemente a base de ácido adipico y butano-1,4-diol, con un promedio aritmético de peso molecular entre 500 y 2500 g/mol, de modo particular preferiblemente en 600 g/mol y 900 g/mol

Como agentes (c3) de alargamiento de cadena pueden usarse compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos en general, con un peso molecular de 50 a 499, preferiblemente compuestos difuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileo, en particular butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, en los que pueden usarse también mezclas de los agentes de alargamiento de cadena.

Como catalizadores (c4) adecuados, que aceleran en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (c1) y los grupos hidroxilo de los componentes (c2) y (c3) constituyentes, son utilizables las aminas terciarias corrientes y conocidas de acuerdo con el estado de la técnica, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como en particular compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores son usados comúnmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto (c2) de polihidroxilo.

Aparte de los catalizadores (c4), a los componentes (c1) a (c3) constituyentes pueden añadirse también agentes auxiliares y/o aditivos (c5). Se mencionan por ejemplo agentes propelentes, sustancias con actividad superficial, materiales de relleno, agentes ignífugos, agentes formadores de núcleo, estabilizantes contra la oxidación, lubricantes y ayudas para desmoldar, colorantes y pigmentos, dado el caso adicionalmente a los estabilizantes mixtos de acuerdo con la invención, otros estabilizantes, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor o decoloración, materiales orgánicos y/o inorgánicos de relleno, agentes de refuerzo y plastificantes.

Aparte de los componentes (c1) y (c2) y dado el caso (c3), (c4) y (c5) mencionados, pueden usarse también reguladores de cadena, comúnmente con un peso molecular de 31 a 499 g/mol. Tales reguladores de cadena son compuestos que exhiben solamente un grupo funcional reactivo frente a los isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera focalizada un comportamiento de fluidez, en particular en TPUs. Los reguladores de cadena pueden ser usados en general en una cantidad de 0 a 5, preferiblemente 0,1 a 1 partes en peso, referida a 100 partes en peso del componente (c2) y de acuerdo con la definición caen dentro de los componentes (c3).

La reacción puede ocurrir para índices corrientes, preferiblemente para un índice de 60 a 120, de modo particular preferiblemente para un índice de 80 a 110. El índice está definido por la relación de la totalidad de grupos isocianato del componente (c1) usados en la reacción, a los grupos reactivos frente a los isocianatos, es decir los hidrógenos activos, de los componentes (c2) y (c3). Para un índice de 100, para un grupo isocianato del componente (c1) hay un átomo activo de hidrógeno, es decir un grupo reactivo frente a los isocianatos, de los componentes (c2) y (c3). Para índices superiores a 100 hay presentes más grupos isocianato que grupos OH.

La preparación de los TPU puede ocurrir de acuerdo con el procedimiento conocido, de manera continua, por ejemplo con extrusores de reacción o el procedimiento de banda según un disparo o el procedimiento de prepolímero, o de manera discontinua de acuerdo con el proceso conocido de prepolímero. En estos procedimientos, los componentes (c1), (c2) y dado el caso (c3), (c4) y/o (c5) que entran en reacción, pueden mezclarse sucesivamente o simultáneamente de manera mutua, en los que la reacción inicia de manera inmediata.

Para el procedimiento del extrusor, los componentes (c1), (c2) así como dado el caso (c3), (c4) y/o (c5) constituyentes son introducidos en el extrusor, individualmente o como mezcla, llevados a reacción por ejemplo a temperaturas de 100 a 280°C, preferiblemente 140 a 250°C, el TPU obtenido es sometido a extrusión, enfriado y granulado. Dado el caso puede ser apropiado atemperar, antes del procesamiento a 80 a 120°C, preferiblemente 100 a 110°C por un periodo de tiempo de 1 a 24 horas, el TPU obtenido.

Para la fabricación de las partículas (c') expandibles de poliuretano termoplástico, se carga con propelente TPU de acuerdo con la invención, preferiblemente en el procedimiento de suspensión o extrusión.

En el procedimiento de suspensión, el poliuretano termoplástico es usado como granulado y se calienta con agua, un agente auxiliar de suspensión y el propelente, en un reactor cerrado, por encima de la temperatura de ablandamiento. Al respecto, las partículas de polímero se impregnan con el agente propelente. Preferiblemente, al respecto la temperatura de impregnación es mayor a 100 °C, de modo particular preferiblemente esta está en el intervalo de 100 a 150 °C y en particular de 110 a 145 °C. Para las condiciones de impregnación, el propelente se difunde dentro de la partícula de granulado de polímero. La duración de la impregnación está en general en 0,5 a 10 horas. A continuación se enfría esta suspensión caliente, con lo cual solidifica la partícula por inclusión del propelente, y se reduce la presión del reactor. Se obtienen partículas expandibles de TPU, que finalmente son

separadas de manera corriente de la suspensión. El agua adherida es eliminada por regla general, mediante secado, por ejemplo en el secador de corriente. En caso de ser necesario, antes de ello o después de ello puede eliminarse el agente de suspensión adherido, con lo cual se tratan las partículas con un reactivo adecuado. Por ejemplo pueden tratarse con un ácido, como ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, para eliminar los agentes de suspensión solubles en ácido, por ejemplo carbonatos metálicos o fosfato tricálcico.

Como granulados de TPU es adecuado por ejemplo un denominado minigranulado con un promedio preferido de diámetro de 0,2 a 10, en particular de 0,5 a 5 mm. Este minigranulado usualmente redondo o con forma de cilindro es fabricado mediante extrusión del TPU y dado el caso otros aditivos, expresión desde el extrusor, dado el caso enfriamiento y granulación. En minigranulados en forma de cilindro, la longitud es preferiblemente de 0,2 a 10, en particular 0,5 a 5 mm.

Como agentes propelentes para el procedimiento de suspensión se usan preferiblemente líquidos orgánicos o gases inorgánicos o mezclas de ellos. Al respecto, como líquidos orgánicos entran en consideración hidrocarburos halogenados, sin embargo se prefieren hidrocarburos saturados, alifáticos, en particular aquellos con 3 a 8 átomos de C, como butano y pentano. Son gases inorgánicos adecuados nitrógeno, aire, amoníaco o dióxido de carbono. Además, pueden usarse mezclas de los mencionados propelentes. La cantidad de agente propelente es preferiblemente 0,1 a 40, en particular 0,5 a 35 y de modo particular preferiblemente 1 a 30 partes en peso, referida a 100 partes en peso de TPU usado.

Como agentes auxiliares de suspensión son adecuados estabilizantes inorgánicos insolubles en agua, como fosfato tricálcico, pirofosfato de magnesio, carbonatos metálicos; además polivinilalcohol y tensioactivos, como dodecilarilsulfonato de sodio. Son usados comúnmente en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, referidas al poliuretano termoplástico.

En el procedimiento de extrusión se mezcla el poliuretano termoplástico en un extrusor bajo fusión con un agente propelente, el cual es suministrado al extrusor. La mezcla que contiene el agente propelente es exprimida y granulada bajo tales condiciones de presión y temperatura, que aquella no se expande. Un método técnicamente conveniente es la granulación bajo agua en un baño de agua, que exhibe una temperatura inferior a 100°C y está bajo una presión de por lo menos 2 bar (absoluta). No se permite que la temperatura sea muy baja, puesto que de otro modo el producto fundido solidifica en la placa de boquillas, y no se permite que sea muy alta, puesto que de otro modo el producto fundido se expande. Cuanto más alto es el punto de ebullición del agente propelente y cuanto menor es la cantidad de agente propelente, tanto mayor puede ser la temperatura del agua y tanto menor puede ser la presión del agua. Para los agentes propelentes preferidos de modo particular, pentano o butano, la temperatura óptima el baño del agua está en 30 a 60°C y la presión óptima el agua está en 8 a 12 bar (absoluta). En lugar de agua pueden usarse también otros medios de enfriamiento adecuados. Así mismo, puede aplicarse una granulación de anillo de agua. Al respecto, el espacio de corte está encapsulado de modo que el dispositivo de granulación puede ser operado bajo presión. De este modo se obtienen partículas expandibles de poliuretano termoplástico, que a continuación son separadas del agua y dado el caso son secadas.

Como extrusores entran en consideración todos los equipos corrientes de tornillo sinfín, en particular extrusores de un tornillo sinfín y de doble tornillo sinfín (por ejemplo tipo ZSK de la compañía Werner & Pfleiderer), co-amasadores, equipos combiplast, mezcladores amasadores MPC, mezcladores FCM, extrusores de tornillo sinfín amasador KEX y extrusor de rodillo de corte, como se describen por ejemplo en Saechtling (ed.), Kunststoff-taschenbuch, 27ª edición, editorial Hanser Múnich 1998, cap. 3.2.1 y 3.2.4. El extrusor es operado comúnmente a una temperatura en la cual el TPU está presente como fundido, por ejemplo a 150 a 250, en particular 180 a 210°C. El número de revoluciones, longitud, diámetro y diseño del (de los) tornillo(s) sinfín del extrusor, cantidades suministradas y rendimiento del extrusor son elegidos de manera conocida, de modo que las sustancias se distribuyen de manera uniforme en el TPU extrudido.

En el procedimiento de extrusión se usan como agentes propelentes preferiblemente compuestos orgánicos volátiles con un punto de ebullición a presión normal de 1013 mbar de -25 a 150, en particular -10 a 125°C. Son bien adecuados los hidrocarburos, que son preferiblemente libres de halógenos, en particular alcanos C<sub>4-10</sub>, por ejemplo los isómeros del butano, pentano, hexano, heptano y octano, de modo particular preferiblemente s-pentano. Además son agentes propelentes adecuados los compuestos estéricamente sofisticados como alcoholes, cetonas, ésteres, éteres y carbonatos orgánicos. Además, pueden usarse también mezclas de los agentes propelentes mencionados. Estos agentes propelentes son usados preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 40, de modo particular preferiblemente 0,5 a 35 y en particular 1 a 30 partes en peso, referida a 100 partes en peso de poliuretano termoplástico usado.

Si en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del material híbrido de acuerdo con la invención, en lugar de las partículas (c') expandibles de poliuretano termoplástico se usan partículas (c'') ya expandidas de poliuretano termoplástico, estas son obtenidas preferiblemente mediante expansión de las partículas (c') expandibles, por ejemplo cuando en el procedimiento de suspensión se reduce la presión del granulado

impregnado a temperaturas por encima de la temperatura de ablandamiento del poliuretano termoplástico, o cuando en el procedimiento de extrusión no se enfría la descarga del extrusor.

Los materiales híbridos de acuerdo con la invención pueden ser fabricados sin o con uso de agentes (d) de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento. Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede sin embargo probarse como ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena, agentes de entrecruzamiento o dado el caso también mezclas de ellos. Al respecto, los agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento son sustancias con un peso molecular de preferiblemente menos de 400 g/mol, de modo particular preferiblemente de 60 a 400 g/mol, en las que el agente de alargamiento de cadena exhibe 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos y el agente de entrecruzamiento exhibe 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos. Estos pueden ser usados individualmente o en forma de mezclas. Preferiblemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, de modo particular preferiblemente de 60 a 300 y en particular 60 a 150. Entran en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3 propanodiol, 1,3 butanodiol, 1,10 decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferiblemente 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialqueno de bajo peso molecular, que tienen grupos hidroxilo, a base de óxido de etileno y/o de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras.

En tanto encuentre aplicación el agente de alargamiento de cadena, agente de entrecruzamiento o mezclas de ellos, se usan de manera conveniente en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferiblemente 1,5 a 50 % en peso y en particular 2 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes (b) y (d).

Si se usan catalizadores (e) para la fabricación de los materiales híbridos de acuerdo con la invención, preferiblemente se usan compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que tienen grupos hidroxilo del componente (b) y dado el caso (c) con los poliisocianatos (a) orgánicos, dado el caso modificados. Se mencionan por ejemplo amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexandiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Así mismo entran en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos orgánicos de estaño, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y las sales de dialquilestaño-(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo dibutil-estañodiacetato, dibutilestañodilaurato, dibutilestañomaleato y diocilestaño-diacetato, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de ellos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden ser usados solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si el componente (b) es un éster, se usan preferiblemente de manera exclusiva catalizadores de amina.

Preferiblemente se usa 0,001 a 5 % en peso, en particular 0,05 a 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizadores, referido al peso del componente (b).

Además, en la producción de espumas de poliuretano están presentes como material de matriz, los propelentes (f). Estos agentes propelentes contienen dado el caso agua (denominada como componente (f-1)). Como agentes (f) propelentes pueden usarse, aparte de agua (f-1) aun adicionalmente compuestos conocidos en general con efecto químico y/o físico (al respecto, los otros propelentes químicos son denominados como componente (f-2) y los propelentes físicos como componente (f-3)). Se entienden por propelentes químicos los compuestos, que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos, como ácido fórmico. Se entienden por propelentes físicos los compuestos que están disueltos o emulsificados en los ingredientes de la fabricación del poliuretano y que se evaporan bajo las condiciones de formación de poliuretano. Al respecto, son por ejemplo hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, como por ejemplo alcanos perfluorados, como perfluorhexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales, por ejemplo hidrocarburos (ciclo) alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, como Solkane® 365 mfc. En una forma preferida de realización, como propelentes se usa una mezcla de estos propelentes, que contiene agua, en particular agua como único propelente. Si no se usa agua como propelente, preferiblemente se usan exclusivamente propelentes físicos.

En una forma preferida de realización, el contenido de agua (f-1) es de 0,1 a 2 % en peso, preferiblemente 0,2 a 1,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1,2 % en peso, en particular 0,4 a 1 % en peso, referido al peso total de los componentes (a) a (g).

En otra forma preferida de realización, a la reacción de los componentes (a), (b) y dado el caso (d) se añaden como propelente adicional microesferas huecas, que contienen propelente físico. Las microesferas huecas pueden ser

usadas también en mezcla con agua (f-1), el propelente (f-2) químico mencionado previamente y / o propelente (f-3) físico.

Las microesferas huecas consisten comúnmente en una envoltura de polímero termoplástico y en el núcleo están llenas con una sustancia líquida, de bajo punto de ebullición a base de alcanos. Por ejemplo en el documento US 3 615 972 se describe la fabricación de tales microesferas huecas. Las microesferas huecas exhiben en general un diámetro de 5 a 50 µm. Los ejemplos de microesferas huecas son obtenibles bajo el nombre comercial Expancell® de la compañía Akzo Nobel.

Las microesferas huecas son añadidas en general en una cantidad de 0,5 a 5 %, referida al peso total de los componentes (b), (d) y (f).

A la mezcla de reacción para la fabricación de los materiales híbridos de acuerdo con la invención pueden añadirse dado el caso también aún agentes auxiliares y/o aditivos (g). Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, agentes de separación, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, protectores contra la hidrólisis, sustancias que absorben los olores y sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para promover la homogenización de las sustancias de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura de las celdas. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminos, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácidos dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo de Turquía y aceite de cacahuete, y reguladores de celda, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para el mejoramiento del efecto emulsificante, la estructura de las celdas y/o estabilización de la espuma, son adecuados además acrilatos oligoméricos con radicales polioxialquileno y fluoralcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial son aplicadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referidas 100 partes en peso del componente (b).

Como agentes de separación adecuados se mencionan por ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácidos grasos con poliisocianatos, sales de polisiloxanos y ácidos grasos que contienen grupos amino, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados, con por lo menos 8 átomos de C y aminos terciarias así como en particular agentes internos de separación, como ésteres y/o amidas de ácidos carboxílicos, preparados mediante esterificación o formación de amidas de una mezcla de ácido montánico y por lo menos un ácido carboxílico alifático con por lo menos 10 átomos de C con alcanolaminas, polioles y/o poliaminas por lo menos difuncionales, con pesos moleculares de 60 a 400 (EP-A-153 639), mezclas de aminos orgánicas, sales metálicas de ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos (DE-A-3 607 447) o mezcla de un compuesto imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y dado el caso un ácido carboxílico (US 4 764 537).

Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo, se entienden los de por sí conocidos materiales de relleno orgánicos e inorgánicos corrientes, agentes de refuerzo, materiales de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento frente a la abrasión en pinturas para paredes, agentes de recubrimiento, etc.. En particular se mencionan como ejemplo: materiales de relleno inorgánicos como minerales de silicato, por ejemplo silicatos en placas como antigorita, bentonita, serpentina, hornablenda, anfíbol, crisotilo, talco; óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de zinc y óxidos de hierro, sales metálicas como tiza, sulfato de bario y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc así como vidrio, entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales fibrosos naturales y sintéticos como wolastonita, fibras metálicas y en particular de vidrio de diferente longitud, que dado el caso pueden estar encoladas. Como materiales orgánicos de relleno entran en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizado injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos pueden ser usados individualmente o como mezcla y son añadidos a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes (a) a (c), en las que sin embargo el contenido en esteras, fieltros y tejidos, de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores de hasta 80 % en peso.

Las sustancias (a) a (g) de partida especiales para la fabricación de materiales híbridos de acuerdo con la invención se diferencian sólo ligeramente en cada caso cualitativa y cuantitativamente, cuando como poliuretano de acuerdo con la invención debieran fabricar un material compacto, un poliuretano termoplástico, un gel viscoelástico, una

espuma blanda, una espuma semidura o una espuma integral. De este modo por ejemplo para la fabricación de poliuretanos masivos no se usan propelentes. Además, por ejemplo mediante la funcionalidad y la longitud de cadena de compuestos de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, se varían la elasticidad y la dureza del poliuretano de acuerdo con la invención. Los geles viscoelásticos de poliuretano pueden contener además un medio de dispersión, por ejemplo agua o un solvente orgánico, lo cual conduce a que el poliuretano se hinche hasta el gel de poliuretano. Tales modificaciones son conocidas por los expertos.

Los reactivos y procedimientos para la fabricación de un poliuretano compacto son descritos por ejemplo en los documentos EP 0989146 o EP 1460094, en especial para la fabricación de aglutinantes de poliuretano para la fabricación de laminados de poliuretano en los documentos DE 2 156 225 y DE 2 215 893 así como DE 2021 682 y DE 2 821 001 y PCT/EP2007/062187, los reactivos y procedimientos para la fabricación de una espuma blanda y una espuma semidura en los documentos PCT/EP2005/010124 y EP 1529792, reactivos y procedimientos para la fabricación de geles de poliuretano en los documentos EP 511570 y DE 10024097 y reactivos y procedimientos para la fabricación de una espuma integral en los documentos EP 364854, US 5506275 o EP 897402. A los reactivos descritos en estos documentos se añaden en cada caso entonces aún las partículas (c') expandibles o las partículas (c'') expandidas, en los cuales en cada caso preferiblemente no cambian las relaciones mutuas de cantidades del resto de sustancias de partida.

En un material híbrido de acuerdo con la invención, la fracción de volumen de las partículas en forma de espuma de poliuretano termoplástico es preferiblemente 20 por ciento en volumen y más, de modo particular preferiblemente 50 por ciento en volumen y más, preferiblemente 80 por ciento en volumen y más y en particular 90 por ciento en volumen y más, referido en cada caso al volumen del sistema híbrido de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de realización, los materiales híbridos de acuerdo con la invención representan espumas integrales. Para ello se llevan a reacción los poliisocianatos (a) con los compuestos (b) con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos, propelentes (f) y las partículas (c') expandibles de poliuretano termoplástico, que contienen propelentes en forma dispersa o disuelta, o las partículas (c'') expandidas de poliuretano termoplástico, así como dado el caso agentes (d) de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento, catalizadores (e), y los otros aditivos (g) en tales cantidades que la relación equivalente de NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b) y, en caso de estar presentes, (d) y (f) es 1:0,8 a 1:1,25, preferiblemente 1:0,9 a 1:1,15.

Las espumas integrales son fabricadas preferiblemente de acuerdo con el procedimiento de un disparo con de la técnica de baja presión o de alta presión en herramientas de moldeo cerradas, convenientemente atemperadas. Las herramientas de moldeo consisten usualmente en metal, por ejemplo aluminio o acero. Estas formas de operar son descritas por ejemplo por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff", editorial Carl-Hanser, Múnich, Viena, 1975, o en el KunststoffHandbuch, volumen 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

Para ello, los componentes de partida son mezclados a una temperatura de 15 a 90 °C, preferiblemente de 20 a 35 °C y dado el caso incorporados en la herramienta cerrada de moldeo bajo presión elevada. La mezcla puede ser ejecutada de manera mecánica por medio de un agitador o un tornillo sinfín agitador o bajo presión elevada, en el denominado procedimiento de inyección en contracorriente. La temperatura de la herramienta de moldeo es convenientemente de 20 a 90 °C, preferiblemente 30 a 60 °C.

La cantidad de mezcla de reacción incorporada en la herramienta de moldeo es medida de modo que el cuerpo moldeado obtenido de espumas integrales exhibe una densidad de 0,08 a 0,70 g/cm<sup>3</sup>, en particular de 0,12 a 0,60 g/cm<sup>3</sup>. E solas l grado de compactación para la fabricación de los cuerpos moldeados con zonas de borde compactas y núcleos celulares está en el intervalo de 1,1 a 8,5, preferiblemente de 2, 1 a 7,0.

El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible fabricar materiales híbridos con una matriz de poliuretano y partículas en forma de espuma de poliuretano termoplástico allí contenidas, en las cuales está presente una distribución homogénea de las partículas en forma de espuma. Al respecto, en particular en el uso de partículas (c') expandibles en el procedimiento para la fabricación de materiales híbridos de acuerdo con la invención, después de la introducción de las sustancias de partida en el molde, para garantizar la distribución homogénea no se necesitan sustancias auxiliares o dispositivos especiales. Además, las partículas expandibles pueden ser usadas también fácilmente en un procedimiento de acuerdo con la invención, puesto que debido a su pequeño tamaño tienen la capacidad de fluir y no presentan ningún requerimiento especial para el procesamiento.

Si para la fabricación de espumas integrales de poliuretano o cuerpos moldeados compactos, se usan partículas (c'') ya expandidas de poliuretano termoplástico, debido a la elevada diferencia de densidad en la mezcla de reacción, del material de matriz que aún no ha reaccionado y las partículas (c'') expandidas de poliuretano termoplástico, se llena un molde cerrado con las partículas expandidas y a continuación se inyecta la mezcla de reacción con los componentes (a), (b) y dado el caso (d), (e), (f) y (g) restantes. En particular para bajos grados de llenado con las partículas (c'') expandidas, se aplican dado el caso técnicas para la distribución homogénea de las

partículas (c") expandidas, como lenta rotación del molde.

Los materiales híbridos de acuerdo con la invención, en particular materiales híbridos con una matriz de poliuretano en celdas, se distinguen por una muy buena adherencia del material de matriz a las partículas expandidas de poliuretano termoplástico. Al respecto, un material híbrido de acuerdo con la invención no se rasga en la interfaz del material de matriz y las partículas expandidas de poliuretano termoplástico. Mediante ello es posible fabricar materiales híbridos, que respecto a los materiales de poliuretano convencionales, para la misma densidad, tienen propiedades mecánicas mejoradas, como resistencia al desgarre y elasticidad. Así, la resistencia al desgarre siguiendo a ASTM D3574F de un material híbrido de acuerdo con la invención con matriz de celdas, para un promedio de densidad del material híbrido de 0,4 a 0,5 g/cm<sup>3</sup> es preferiblemente mayor a 2,5 N/mm, para un promedio de densidad del material híbrido de 0,3 a menos de 0,4 g/cm<sup>3</sup> es preferiblemente mayor a 2,2 N/mm, para un promedio de densidad del material híbrido de 0,2 a menos de 0,3 g/cm<sup>3</sup> es preferiblemente mayor a 2,0 N/mm y para un promedio de densidad del material híbrido de 0,1 a menos de 0,2 g/cm<sup>3</sup> es preferiblemente mayor a 1,0N/mm. Al respecto, un material híbrido con una matriz de poliuretano en celdas exhibe preferiblemente una densidad promedio del material híbrido de 0,05 a 0,60, de modo particular preferiblemente 0,01 a 0,50 y en particular 0,02 a 0,30 g/cm<sup>3</sup>.

La elasticidad de los materiales híbridos de acuerdo con la invención en forma de espumas integrales es preferiblemente mayor a 40 % y de modo particular preferiblemente mayor a 50 % de acuerdo con DIN 53512.

Además los materiales híbridos de acuerdo con la invención a base de espumas integrales muestran elevadas resiliencias de rebote para baja densidad. En particular, por ello las espumas integrales a base de materiales híbridos de acuerdo con la invención son adecuadas de manera sobresaliente como materiales para suelas para zapatos. Mediante ellos se obtienen suelas suaves y cómodas con buenas propiedades de durabilidad. Tales materiales son adecuados en particular como suelas intermedias para zapatos deportivos.

Otra ventaja de un procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de materiales híbridos es que pueden producirse materiales híbridos con bajo promedio de densidad, en particular espumas integrales, sin que en la fabricación de espumas convencionales con la misma densidad, ocurran desventajas corrientes como marcas de encogimiento o puntos de desprendimiento de piel. Mediante ello se obtiene menos desperdicio, con lo cual pueden ahorrarse costes.

Otras posibilidades de uso de materiales híbridos de acuerdo con la invención con una matriz de celdas son los acolchados, por ejemplo de muebles y colchones.

Los materiales híbridos con una matriz de un gel viscoelástico se distinguen en especial por una elevada viscoelasticidad y propiedades elásticas mejoradas. Con ello, estos materiales son adecuados así mismo como materiales acolchados, por ejemplo para asientos, en especial sillas para bicicleta o para motocicleta.

En otra forma preferida de realización, los materiales híbridos de acuerdo con la invención representan laminados, que pueden ser usadas como cubrimientos para pisos. Para su fabricación, se mezclan las partículas (c") expandidas y aglutinante de poliuretano en cantidades de 1 a 20 partes en peso, preferiblemente 3 a 10 partes en peso, partículas (c") expandidas, referidas a 1 parte en peso del aglutinante de poliuretano, de manera de por sí conocida, dado el caso con adición de las sustancias auxiliares y aditivos mencionados a continuación, por ejemplo en un mezclador de circulación forzada. Dado el caso pueden reemplazarse parte de las partículas (c") expandidas por otros granulados plásticos, por ejemplo caucho.

Los prepolímeros de poliisocianato para la fabricación de los laminados de acuerdo con la invención son obtenibles mediante reacción de los poliisocianatos (a) descritos anteriormente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos así como dado el caso agentes (d) de alargamiento de cadena y / o de entrecruzamiento hasta dar el prepolímero. Al respecto, se mezclan mutuamente poliisocianato (a) y compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos así como dado el caso agente (d) de alargamiento de cadena y / o de entrecruzamiento, preferiblemente en una relación de grupos isocianato a grupos reactivos frente a los isocianatos de 1.5:1 a 15:1, preferiblemente 1,8:1 a 8:1. De modo particular preferiblemente para la fabricación de los prepolímeros, se mezclan mutuamente poliisocianato y el compuesto con grupos reactivos frente a isocianatos y agente de alargamiento de cadena y / o de entrecruzamiento, en una relación tal que el contenido de NCO del prepolímero así fabricado está en el intervalo de 1,0 a 20, en particular de 2 a 15 % en peso, referido al peso total del prepolímero de isocianato fabricado. A continuación, preferiblemente pueden separarse isocianatos volátiles, preferiblemente mediante destilación de capa delgada. Al respecto, la viscosidad de los prepolímeros de poliisocianato está preferiblemente en 1000 a 3000 mPa.s a 25 °C. Al respecto, los prepolímeros de poliisocianato de acuerdo con la invención a base de toluenodiisocianato exhiben una viscosidad de 1000 a 1500 mPa.s, mientras los prepolímeros de poliisocianato de acuerdo con la invención a base de difenilmetanodiisocianato exhiben típicamente una viscosidad de 2000 a 3000 mPa.s, en cada caso a 25 °C.

Además, la fabricación del prepolímero que exhibe grupos isocianato puede ocurrir en etapas. Para ello, en una primera etapa el compuesto (b) reactivo frente a isocianato así como dado el caso agente (d) de alargamiento de cadena y / o de entrecruzamiento reaccionan con 2,4-toluenodisocianato y / o 2,6-toluenodisocianato hasta un contenido de NCO de 2-5 % en peso, referido al prepolímero obtenido. En una segunda etapa, al prepolímero así fabricado se añaden isocianatos de la serie de difenilmetanodisocianato o sus derivados, por ejemplo 2,4'-difenilmetanodisocianato y 4,4'-difenilmetanodisocianato y homólogos de núcleo superior del difenilmetanodisocianato (MDI de polímero) y / o difenilmetanodisocianatos modificados líquidos a temperatura ambiente, en particular difenilmetanodisocianatos modificados por grupos carbodiimida, uretano, alofanato, isocianurato, urea y / o biuret, hasta que el contenido de NCO del prepolímero así fabricado exhibe un valor correspondiente a los valores indicados anteriormente. Mediante ello puede mantenerse bajo el contenido de isocianato monomérico con una masa molar menor a 249 g/mol. Estos prepolímeros de poliisocianato fabricados en etapas exhiben típicamente una viscosidad en el intervalo de 2000 a 3000 mPa.s a 25 °C.

Para la fabricación del aglutinante se añaden al prepolímero de isocianato otros aditivos como sustancias con actividad superficial, plastificantes, materiales inorgánicos de relleno, como arena, caolín, tiza, sulfato de bario, dióxido de silicio, estabilizantes contra la oxidación, colorantes y pigmentos, estabilizantes, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor, o la decoloración, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, emulsificantes, agentes ignífugos, protectores contra el envejecimiento, promotores de adherencia y agentes de refuerzo.

El curado de la mezcla de aglutinante de poliuretano y las partículas (c") expandidas puede ocurrir mediante adición de otros compuestos (b) reactivos frente a isocianato y / o agentes (d) de alargamiento de cadena o de entrecruzamiento, el denominado procedimiento de dos componentes. De modo alternativo, el curado puede ocurrir exclusivamente mediante influencia del agua, el denominado procedimiento de un componente. Preferiblemente el curado ocurre exclusivamente por influencia del agua, de modo particular preferiblemente por la humedad del aire. Puede alcanzarse un curado acelerado mediante aspersión con agua o también mediante tratamiento con vapor. Si la fabricación del laminado de acuerdo con la invención ocurre en el procedimiento de un componente, preferiblemente no se usan agentes (d) de alargamiento de cadena o de entrecruzamiento para la fabricación del prepolímero que exhibe grupos isocianato. El proceso de curado puede ser acelerado mediante adición de catalizadores (e) convencionales en la química de los poliuretanos.

Las propiedades físicas de la tela elástica plana fabricada de acuerdo con la invención, como elasticidad, dureza, peso volumétrico y permeabilidad al agua, pueden variar dentro de amplios límites por modificaciones de tamaño, forma y textura de las partículas (c") expandidas, adición de otros granulados plásticos como granulado de caucho, contenido de aglutinante, promedio de funcionalidad de NCO del aglutinante, contenido de grupos isocianato en el aglutinante, grado de compresión y condiciones de curado.

La conformación del laminado de acuerdo con la invención ocurre comúnmente mediante vertido, distribución y compactación de la mezcla de aglutinante de poliuretano y granulados plásticos, por medio de máquinas y herramientas de por sí conocidas para la fabricación de coberturas de pisos y pavimentos, sobre la base que va a ser recubierta en cada caso, como por ejemplo hormigón, maestra o asfalto, en el espesor de capa deseado, que para los campos de uso mencionados está en general en 2 a 30 mm. Sin embargo, la conformación puede ocurrir también en moldes o prensas dado el caso calientes, en los que la tela plana es obtenida después del curado, en forma de placas que entonces por su lado son colocadas de manera de por sí conocida para la fabricación de la cobertura mencionada. Preferiblemente, en la conformación y curado en moldes o prensas calientes, para el curado acelerado se añade agua, de modo particular preferiblemente en forma de vapor de agua.

Los laminados de acuerdo con la invención exhiben, frente a los laminados conocidos del estado de la técnica, una elevada durabilidad y resiliencia, que se hace perceptible en particular por una elevada resistencia a la tracción y elongación de ruptura. Además, los laminados de acuerdo con la invención exhiben una baja densidad, mediante lo cual puede usarse menos material. Además, la piel compacta de las partículas (c") expandidas conduce a que se requieran cantidades relativamente pequeñas de aglutinante. Finalmente, mediante el reemplazo de caucho de laminados conocidos en el estado de la técnica por partículas (c") expandidas, puede reducirse la emisión de vapores sanitarios de laminados de acuerdo con la invención frente a laminados conocidos. Por ello, los laminados de acuerdo con la invención son adecuados en particular como cobertura para campos de juego, pistas de atletismo, campos para deporte y gimnasios.

En los siguientes ejemplos se aclara la invención:

Fabricación de las partículas expandibles:

Partiendo de un mol de un poliesterpoliol con un promedio aritmético de peso molecular de 800 g/mol a base de ácido adípico y butano-1,4-diol, mediante reacción con 0,44 mol de butano-1,4-diol y 1,44 mol de 4,4'-MDI, se fabricó un granulado de un poliuretano termoplástico (TPU A) con un promedio de peso de partícula de aproximadamente 2 mg. Además, de modo análogo, partiendo de un mol de politetrahidrofurano con un promedio

aritmético de peso molecular de 1333 g/mol mediante reacción con 0,97 mol de butano-1,4-diol y 1,97 mol de 4,4'-MDI, se fabricó un granulado de un poliuretano termoplástico (TPU B) con un promedio de peso de partícula de así mismo aproximadamente 2 mg.

5 En un autoclave se mezclaron sucesivamente en cada caso 100 partes en peso del poliuretano termoplástico A (TPU A) y B (TPU B) con en cada caso 250 partes de agua, 6,7 partes de fosfato tricálcico así como 20 partes de n-butano bajo agitación y se calentó a la temperatura indicada en la tabla 1. Después de ello a través de una válvula de piso se descargó el contenido del recipiente a presión y se redujo la presión, en lo cual se mantuvo constante la presión en el recipiente mediante compresión posterior con nitrógeno o el agente propelente usado. Las partículas de espuma fueron liberadas de los residuos adheridos de agentes auxiliares, mediante lavado con ácido nítrico y  
10 agua y se secaron a 50°C con aire.

En la tabla 1 se encuentran las condiciones de impregnación y las densidades aparentes obtenidas de la partícula expandida.

Tabla 1

TPU	n- butano [Partes en peso]	Temperatura [°C]	Densidad aparente [g/L]
TPU A	20	112	300
TPU A	20	114	170
TPU B	20	119	240
TPU B	20	120	190
TPU B	20	122	140
TPU B	20	125	120

### 15 **Fabricación de un material híbrido como espuma integral (Ejemplo 1)**

Se usó un molde de aluminio atemperado a 50°C, con las dimensiones 20x20x4 cm. Se llenó el molde primero hasta el borde con 160 g de perlas de TPU ya expandidas y a continuación con 400 g de mezcla de reacción de acuerdo con la tabla 2. Al respecto, la formulación de matriz del ejemplo 1 representa una mezcla corriente de poliuretano para la fabricación de espumas integrales con densidad media. La formulación para V1 representa una  
20 formulación para sistemas de baja densidad, en el cual para obtener las propiedades mecánicas se añade un polioli polimérico. Se cierra el molde y se desmolda la parte moldeada después de 5 min.

En la tabla 2 se resume la composición así como las propiedades mecánicas de la espuma:

Tabla 2: composición y propiedades mecánicas de espumas híbridas (1) y espumas convencionales de baja densidad (V1)

25

	Ejemplo 1	V1
Poliol 1	25,0	25,0
Poliol 2	57,0	32,9
Poliol 3	-	29,7
Agente de alargamiento de cadena	13,0	8,8
Agua	0,6	1,1

	Ejemplo 1	V1
Cat. de amina	3,0	1,6
Cat. de estaño	0,05	0,2
Regulador de celdas	0,4	-
ExTPU	+	-
B: Comp. iso		
Iso 1	133,1	-
Iso 2	-	112,6
Índice	98	100
Mecánica		
Densidad [g/L]	300	300
Densidad de la matriz [g/L]	550	300
Dureza [Asker C]	56-58	56-58
Resistencia al desgarre [N/mm]	3,8	2,4
Resiliencia de rebote [%]	51	46

Componentes de isocianato. Como componentes de isocianato se usan prepolímeros de isocianato a base de MDI y mezclas de polieterol con un contenido de NCO de 13,9 % (Iso 1) o 18 % (Iso 2).

5 El polioli 1 representa un polieterol a base de óxido de propileno/óxido de etileno con número de OH de 29 mg de KOH/g y una funcionalidad, referida al iniciador, de 2. El polioli 2 representa un polieterol a base de un óxido de propileno/óxido de etileno con un número de OH de 27 mg de KOH/g y una funcionalidad, referida al iniciador, de 3. El polioli 3 representa un polieterol polimérico con un contenido de sólidos de 45 % y un número de OH de 20 mg de KOH/g. El agente de alargamiento de cadena consiste en una mezcla de 1,4-butanodiol y etilenglicol. Como catalizador de amina se usó una mezcla de aminas terciarias en glicoles. El regulador de celda representa un  
10 polímero de silicona con actividad superficial.

La determinación de la resistencia al desgarre (*Split tear*) ocurrió de acuerdo con ASTM D3574F. La determinación de la resiliencia de rebote ocurrió de acuerdo con DIN 53512.

15 La tabla 2 muestra que un material híbrido de acuerdo con el ejemplo 1, en comparación con espuma de acuerdo con V1 para la misma densidad y la misma dureza, exhibe una resistencia al desgarre claramente mejorada y una resiliencia de rebote mejorada y por ello es adecuada de manera sobresaliente para el uso en suelas para zapatos.

Fabricación de un material híbrido como laminado

20 Partiendo de 36 partes en peso de isocianato 1, un difenilmetanodiiisocianato con un contenido de NCO de 32,2%, 2 partes en peso de isocianato 2, un difenilmetanodiiisocianato modificado, con un contenido de NCO de 29,5 % y 62 partes en peso de un polieterol a base de óxido de propileno con un número de OH de 56 mg de KOH/g, se fabricó un prepolímero de isocianato con un contenido de NCO de 10 % en peso.

25 Se mezclaron 40 g del prepolímero de isocianato fabricado (Prepo) y 200 g de perlas de TPU expandido con un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 2 mm (ExTPU1) en un cubo de polipropileno, capacidad de 2,75 L, con un agitador Vollrath a 700 rpm por dos minutos. A continuación se empacó la mezcla en un marco de madera de medidas 20 x 20 x 1,5 cm y se comprimió a un grosor de aproximadamente 1,5 cm. El laminado obtenido fue preservado durante la noche en una cámara ventilada de laboratorio, se desmoldó después de otras 24 horas de almacenamiento a clima normal (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire) y se almacenó por otros 5 días a

## ES 2 692 872 T3

clima normal (ejemplo 2).

El ejemplo 3 fue ejecutado de manera análoga al ejemplo 2, en el que se reemplazó 60 % en peso de las perlas de TPU expandidas por caucho reciclado técnico a base de una mezcla de estireno-butadieno-caucho (SBR) e isobuteno-isopreno-caucho (goma).

- 5 El ejemplo 4 fue ejecutado de manera análoga al ejemplo 2, en el que en lugar de las perlas de TPU expandidas con un promedio de diámetro de partícula de aproximadamente 2 mm se usaron perlas de TPU expandidas con un promedio de diámetro de partícula de aproximadamente 7 mm (ExTPU2).

- 10 El ejemplo 5 fue ejecutado de manera análoga al ejemplo 4, en el que 40 % en peso de las perlas de TPU expandidas fueron reemplazadas por caucho reciclado técnico a base de una mezcla de estireno-butadieno-caucho (SBR) e isobuteno-isopreno-caucho.

El ejemplo 2 de comparación fue ejecutado de manera análoga al ejemplo 2, en el que las perlas de TPU expandidas fueron reemplazadas por caucho reciclado técnico a base de una mezcla de estireno-butadieno-caucho (SBR) e isobuteno-isopreno-caucho.

- 15 Para la determinación de las propiedades mecánicas de las placas de espuma curada, de cada placa se troquelan en cada caso cuatro barras para prueba de tensión con grosor de red de 25 mm. Sobre estas tiras para tracción se determinan la resistencia a la tracción y la elongación de ruptura, siguiendo DIN EN ISO 1856, en el que como desviación de este estándar se usó un grosor de red de 25 mm y una velocidad de tracción de 100 mm/min. A continuación, a partir de los resultados, se determinó el valor medio para en cada caso una placa. En la tabla 3 se indican los resultados de estas mediciones así como la densidad de los cuerpos de muestra.

- 20 La tabla 3 muestra que un material híbrido de acuerdo con los ejemplos 2 a 5, muestra una mejorada resistencia a la tracción y una mejorada elongación de ruptura, para densidad más baja, respecto a la comparación 2.

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	V2
Ex TPU1 [Partes en peso]	100	40			
Ex TPU2 [Partes en peso]			100	60	
Goma [Partes en peso]		60		40	100
Prepo [Partes en peso]	20	20	20	20	20
Resistencia a la tracción [kPa]	967	282	278	348	251
Elongación de ruptura [%]	235	95	82	107	22
Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	289,6	463,1	204,5	305,1	720,4

**REIVINDICACIONES**

1. Material híbrido, que contiene una matriz de poliuretano y partículas en forma de espuma de poliuretano termoplástico allí contenidas, en el que las partículas en forma de espuma exhiben una piel superficial cerrada.
- 5 2. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas en forma de espuma exhiben un diámetro de 0,1 mm a 10 cm y tienen forma de esfera o de elipse.
3. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque las partículas en forma de espuma exhiben un diámetro de 0,5 mm a 5 cm.
4. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque las partículas en forma de espuma exhiben una densidad de 0,005 a 0,50 g/cm<sup>3</sup>.
- 10 5. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque el poliuretano termoplástico de las partículas en forma de espuma está basado en politetrahidrofurano con un promedio aritmético de peso molecular de 600 a 2500 g/mol.
6. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque el poliuretano termoplástico de las partículas en forma de espuma está basado en poliesteralcohol con un promedio aritmético de peso molecular de 500 a 2500 g/mol.
- 15 7. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque la matriz de poliuretano es una espuma, un sistema compacto de elastómero o un gel.
8. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la matriz es un sistema compacto y la relación de peso de matriz a partículas en forma de espuma es de 1:1 a 1:20.
- 20 9. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque la matriz es una espuma con una densidad de 0,03 a 0,8 g/cm<sup>3</sup>.
10. Material híbrido de acuerdo con la reivindicación 1 a 9 caracterizado porque la resistencia a la propagación de desgarre para un promedio de densidad del material híbrido de 0,4 a 0,5 g/cm<sup>3</sup> es mayor a 2,5 N/mm, para un promedio de densidad del material híbrido de 0,3 a menos de 0,4 g/cm<sup>3</sup> es mayor a 2,2 N/mm, para un promedio de densidad del material híbrido de 0,2 a menos de 0,3 g/cm<sup>3</sup> es mayor a 2,0 N/mm y para un promedio de densidad del material híbrido de 0,1 a menos de 0,2 g/cm<sup>3</sup> es mayor a 1,0 N/mm.
- 25 11. Uso de un material híbrido de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 como suelas para zapatos, sillines para bicicleta o acolchados.
12. Uso de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 7 como cobertura para pisos, en particular para canchas deportivas, pistas atléticas, gimnasios, jardines infantiles y aceras.
- 30 13. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido, que contiene una matriz de poliuretano y partículas en forma de espuma de poliuretano termoplástico allí contenidas, caracterizado porque se mezclan
  - a) poliisocianatos con
  - b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos
  - 35 c) partículas (c') expandibles de poliuretano termoplástico, que contienen agente propelente en forma dispersa o disuelta,
 

así como dado el caso
  - d) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento,
  - e) catalizadores,
  - 40 f) agentes propelentes y
  - g) otros aditivos

y se hacen reaccionar hasta el material híbrido, en el que la reacción ocurre bajo condiciones que conducen a la expansión de las partículas (c') expandibles, de modo que las partículas en forma de espuma exhiben una piel superficial cerrada.

14. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque las partículas (c') expandibles exhiben una dureza Shore A de 44 a A 84.
- 5 15. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque el intervalo de fusión de las partículas (c') expandibles para una medición por DSC con una rata de calentamiento de 20 K/min comienza por debajo de 130°C y en el cual el poliuretano termoplástico a 190°C y un peso de carga de 21,6 kg de acuerdo con DIN EN ISO 1133 exhibe máximo una rata de flujo en fundido (MFR) de 250g/10 min.
16. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 13 a 15, caracterizado porque las partículas (c') expandibles exhiben un promedio de diámetro de 0,1 y 10 mm.
- 10 17. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 13 a 16, caracterizado porque las partículas (c') expandibles exhiben un contenido de agente propelente, referido al peso total del artículo (c') de 1 a 50 % en peso.
18. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 13 a 17, caracterizado porque la reacción ocurre a una temperatura de la mezcla de reacción de 100 a 140°C.
- 15 19. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido, que contiene una matriz de poliuretano y partículas en forma de espuma de poliuretano termoplástico allí contenidas, caracterizado porque se mezclan
- a) poliisocianatos con
- b) compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos
- c) partículas (c'') expandidas de poliuretano termoplástico así como dado el caso
- 20 d) agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento,
- e) catalizadores,
- f) agentes propelentes y
- g) otros aditivos
- y reaccionan hasta el material híbrido, en el que las partículas en forma de espuma exhiben una piel superficial
- 25 cerrada.
20. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque las partículas (c'') expandidas exhiben un diámetro de 0,1 mm a 10 cm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 cm y de modo particular preferiblemente de 1 mm a 2 cm y tienen forma de esfera o elipse.
- 30 21. Procedimiento para la fabricación de un material híbrido de acuerdo con las reivindicaciones 18 o 19, caracterizado porque las partículas expandidas tienen una densidad de 0,005 a 0,50 g/cm<sup>3</sup>, y exhiben una piel externa compacta.
22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque no se usa agente propelente.
- 35 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque primero se fabrica un prepolímero de isocianato con un contenido de NCO de 1 a 20 % en peso, a partir de poliisocianatos a) y compuestos b) con átomos de hidrógeno reactivos frente a los isocianatos así como dado el caso agentes d) de alargamiento de cadena y/o de entrecruzamiento, catalizadores e) y otros aditivos f) y a continuación se mezcla el prepolímero de isocianato con las partículas (c'') expandidas de poliuretano termoplástico y se deja curar el material compuesto mediante efecto de agua.
- 40 24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22 o 23, caracterizado porque la relación en peso de los componentes (a), (b) y (d) a (g) a componente (c'') es 1:1 a 1:20.