

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 591**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2016 PCT/EP2016/054271**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142208**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2016 E 16706888 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 3268408**

54 Título: **Cuerpos moldeados de poliuretano con excelente flexibilidad en frío**

30 Prioridad:

**09.03.2015 EP 15158194**

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

**29.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARAPETYAN, GNUNI;  
ORTALDA, MARCO y  
VALIERI, MARCO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 714 591 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Cuerpos moldeados de poliuretano con excelente flexibilidad en frío

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano en el que se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, que contienen poliesterpoliol, (c) agente expansor, (d) catalizador, (e) carbonato de propileno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por compuestos de fórmula general (I) y un compuesto de fórmula (II), y eventualmente (f) otros coadyuvantes y/o aditivos para dar una mezcla de reacción, se añade a un molde y se deja reaccionar para dar un cuerpo moldeado de poliuretano. Además, la presente invención se refiere a cuerpos moldeados de poliuretano, que pueden obtenerse según un procedimiento de este tipo así como al uso de estos cuerpos moldeados como volantes, asientos, reposabrazos y en particular como suela de zapatos.

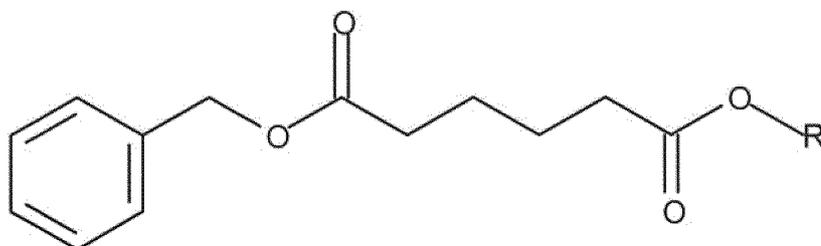
Se conocen cuerpos moldeados de poliuretanos espumados y pueden usarse para las más diversas aplicaciones, por ejemplo como suelas de zapato. En la mayoría de las aplicaciones se fabrican éstos a base de poliéteres o poliésteres como polioles. A este respecto, sin embargo, los poliesterpoliuretanos presentan en comparación con los polieterpoliuretanos mejores propiedades mecánicas. Además, los poliuretanos de PESOL (poliuretanos a base de poliesterpoliol) muestran una resistencia al hinchamiento mejorado con respecto a sustancias orgánicas tal como por ejemplo iso-octano. Esta resistencia al hinchamiento es un requisito importante para la aplicación como zapato de seguridad y no puede cumplirse mediante polieterpoliuretano. Los poliesterpoliuretanos conocidos muestran, sin embargo, una flexibilidad en frío limitada en particular a temperaturas por debajo de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Así muestran los poliuretanos de PESOL (poliuretanos a base de poliesterpoliol) a de temperatura ambiente hasta temperaturas inferiores a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  propiedades elásticas, sin embargo a temperaturas por debajo de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  son éstos habitualmente duros y rígidos. Por este motivo se usan en países con temperaturas extremadamente bajas en invierno, tal como Rusia, Escandinavia y Canadá, suelas de zapato a base de goma termoplástica. Es desventajoso en las suelas de goma su alto peso específico de más de  $1\text{ g/cm}^3$  así como una conductividad térmica relativamente alta y con ello una acción de aislamiento baja.

El uso de plastificantes en poliuretanos se conoce. Así describe, por ejemplo, el documento WO 2009/065826 el uso de ésteres dialquílicos de ácido ciclohexanodicarboxílico en la fabricación de suelas de zapato de poliuretano a base de poliéster. A este respecto se usa el éster dialquílico de ácido ciclohexanodicarboxílico como agente de separación interno. No se menciona la flexibilidad en frío de las suelas en el documento WO 2009/065826.

El documento WO2010125009 describe la adición de 2-acetoxi-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo a poliuretano termoplástico que puede estar también espumado. Como posible campo de uso se menciona también el uso como suela de zapato. El uso de carbonato de propileno así como el uso a bajas temperaturas no es objeto del documento WO2010125009.

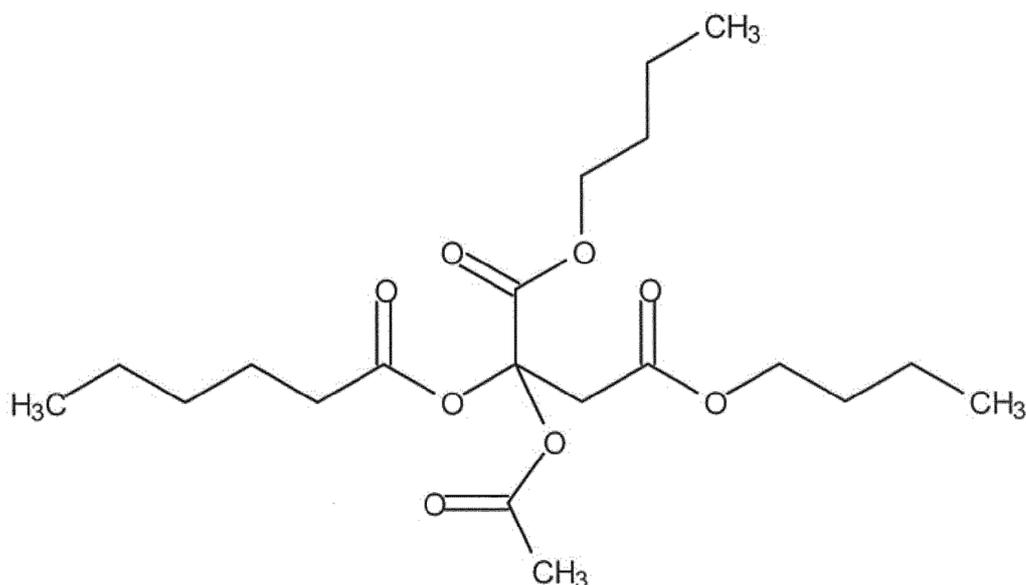
El objetivo de la presente invención era proporcionar un cuerpo moldeado de poliuretano a base de poliéster con excelentes propiedades elásticas y una excelente flexibilidad a temperaturas bajas, preferentemente a temperaturas inferiores a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente a temperaturas inferiores a  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Este objetivo se solucionó mediante un cuerpo moldeado de poliuretano que puede obtenerse mediante un procedimiento, en el que se mezclan (a) poliisocianatos orgánicos con (b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, que contienen poliesterpoliol, (c) agente expansor, (d) catalizador, (e) carbonato de propileno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por compuestos de fórmula general (I)



Fórmula (I)

y un compuesto de fórmula (II),



Fórmula (II),

en la que R representa un resto de hidrocarburo con 3 a 9 átomos de carbono, que está unido a través de un átomo de carbono secundario o terciario al oxígeno, y eventualmente (f) otros coadyuvantes y/o aditivos para dar una mezcla de reacción, se añade a un molde y se deja reaccionar para dar un cuerpo moldeado de poliuretano.

- 5 A este respecto, en el caso de los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención se trata de espumas de poliuretano elastoméricas, preferentemente espumas integrales de poliuretano. Por una espuma de poliuretano elastomérica ha de entenderse en el contexto de esta invención espumas de poliuretano según la norma DIN 7726, que tras deformación de corta duración en el 50 % del espesor según la norma DIN 53 577 tras 10 minutos no presentan ninguna deformación permanente por encima del 5 % de su espesor de partida. Como espumas integrales de poliuretano en el sentido de la invención se entienden espumas de poliuretano según la norma DIN 7726 con una zona de borde que, de manera condicionada por el proceso de conformación, presenta una densidad más alta que el núcleo. La densidad aparente total determinada por el núcleo y la zona de borde se encuentra a este respecto preferentemente entre 150 g/l y 950 g/l, preferentemente de 180 g/l a 750 g/l, de manera especialmente preferente de 300 g/l a 650 g/l.
- 10
- 15 Los poliisocianatos (a) orgánicos y/o modificados usados para la fabricación de los cuerpos moldeados de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención comprenden los isocianatos di- o polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, conocidos por el estado de la técnica (parte constituyente a-1) así como mezclas discretionales de los mismos. Ejemplos son metanodifenildiisocianato (MDI), tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato (TDI) o mezclas de los isocianatos mencionados. MDI comprende metanodifenildiisocianato monomérico (MMDI), tal como 4,4'-metanodifenildiisocianato, 2,4'-metanodifenildiisocianato, y las mezclas de metanodifenildiisocianatos monoméricos y homólogos de núcleo superior del metanodifenildiisocianato (MDI polimérico).
- 20

Preferentemente se usa 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferentemente puede contener del 0 % al 20 % en peso de 2,4'-MDI y bajas cantidades, hasta aproximadamente el 10 % en peso, de 4,4'-MDI modificado con alofanato-carbodiimida o con uretonimina. Demás de 4,4'-MDI pueden usarse también bajas cantidades de 2,4'-MDI y/o polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI polimérico). La cantidad total de estos poliisocianatos altamente funcionales no debía sobrepasar el 5 % en peso del isocianato usado.

25

Los isocianatos a1) pueden usarse directamente o en forma de sus prepolímeros. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciéndose reaccionar los poliisocianatos (a-1) descritos anteriormente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente a aproximadamente 80 °C, con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato (a-2), para dar el prepolímero.

30

Tales compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato (a-2) los conoce el experto y por ejemplo se han descrito en "Kunststoffhandbuch, tomo 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. Preferentemente se usan a este respecto los poliesterpolioles descritos en b). Preferentemente contiene el MDI o los prepolímeros de MDI, con respecto al peso total del MDI inclusive del MDI usado para la preparación de los prepolímeros, más del 80 % en peso de 4,4'-MDI. A este respecto, el MDI contiene

35

preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso de MDI modificado con carbodiimida, en particular 4,4'-MDI modificado con carbodiimida.

Los polioles (b) contienen poliesterpolioles (b1). Como poliesterpolioles se usan poliesterpolioles con al menos dos átomos de carbono reactivos frente a grupos isocianato. Preferentemente presentan los poliesterpolioles un peso molecular promediado en número superior a 450 g/mol, de manera especialmente preferente de superior a 500 a inferior a 8.000 g/mol y en particular de 600 a 3.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 4, en particular de 2 a 3.

Los poliesterpolioles (b1) pueden prepararse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 10 y en particular de 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto tanto de manera individual como también en mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, tal como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferentemente se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido 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. Ejemplos de alcoholes dihidroxilados y polihidroxilados, en particular dioles son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o bien 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferentemente 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 hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

Para la preparación de los poliesterpolioles (b1) pueden policondensarse los ácidos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferentemente alifáticos y/o derivados de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihidroxilados de manera libre de catalizadores o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, entre otros, en la masa fundida a temperaturas de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C, eventualmente con presión reducida, hasta obtener el índice de acidez deseado, que preferentemente es inferior a 10, de manera especialmente preferente es inferior a 2. Según una forma de realización preferente se policondensa como mezcla de esterificación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta obtener un índice de acidez de 80 a 30, preferentemente de 40 a 30, con presión normal y a continuación con una presión inferior a 50 kPa, preferentemente de 5 a 15 kPa. Como catalizadores de esterificación se tienen en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, de cadmio, de cobalto, de plomo, de cinc, de antimonio, de magnesio, de titanio y de estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. La policondensación puede realizarse sin embargo también en fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o agentes arrastradores, tal como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la preparación de los poliesterpolioles se policondensan los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos y alcoholes polihidroxilados ventajosamente en la relación molar de 1 : 1 a 1,8, preferentemente de 1 : 1,05 a 1,2.

Como poliesterpolioles (b1) son adecuados además poliesterpolioles modificados con polímero, preferentemente poliesterpolioles de injerto. A este respecto se trata de un denominado poliesterpoliol polimérico, que presenta habitualmente un contenido en polímeros preferentemente termoplásticos del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 55 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 50 % en peso y en particular del 20 % al 40 % en peso. Estos poliesterpolioles poliméricos se han descrito por ejemplo en los documentos WO 05/098763 y EP-A-250 351 y se preparan habitualmente mediante polimerización por radicales de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo estireno, acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida, en un poliesterpoliol que sirve como base de injerto. El poliesterpoliol polimérico contiene además del copolímero de injerto de manera predominante los homopolímeros de las olefinas, dispersados en poliesterpoliol no modificado.

En una forma de realización preferente se usan como monómeros acrilonitrilo, estireno, preferentemente acrilonitrilo y estireno. Los monómeros se polimerizan eventualmente en presencia de otros monómeros, de un macrómero, es decir un poliol insaturado, que puede polimerizarse por radicales, de un moderador y usando un iniciador de radicales, en la mayoría de los casos compuestos azoicos o peroxídicos, en un poliesterpoliol como fase continua. Este procedimiento se ha 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.

Durante la polimerización por radicales se incorporan los macrómeros conjuntamente en la cadena copolimérica. Debido a ello se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéster y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, que en la superficie límite de fase continua y fase dispersa actúan como mediadores de fase y suprimen la aglomeración de las partículas de poliesterpoliol polimérico. La proporción de los macrómeros asciende

habitualmente a del 1 % al 20 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del polioli polimérico.

5 Si está contenido poliesterpolioli polimérico, se encuentra éste preferentemente junto con otros poliesterpolioli. De manera especialmente preferente es la proporción de polioli polimérico superior al 5 % en peso, con respecto al peso total del componente (b). Los poliesterpolioli poliméricos pueden estar contenidos por ejemplo, con respecto al peso total del componente (b), en una cantidad del 7 % al 90 % en peso, o del 11 % al 80 % en peso.

10 Además de los poliesterpolioli (b1) pueden usarse también otros polioli habituales en la química de poliuretano con un peso molecular promediado en número superior a 500 g/mol, por ejemplo polieteroles. A este respecto asciende sin embargo la proporción de los otros polioli preferentemente a menos del 40 % en peso, de manera especialmente preferente a menos del 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente a menos del 10 % en peso, más preferentemente a menos del 5 % en peso y en particular al 0 % en peso, con respecto al peso total de poliesterpolioli (b) y los otros polioli.

15 Además, los compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato (b) pueden contener los denominados agentes de alargamiento de la cadena y/o agentes de reticulación. Como agentes de alargamiento de la cadena y/o agentes de reticulación se entienden sustancias con un peso molecular preferentemente inferior a 450 g/mol, de manera especialmente preferente de 60 a 400 g/mol, presentando los agentes alargadores de la cadena 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos y los agentes de reticulación 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Éstos pueden usarse preferentemente de manera individual o en forma de mezclas. Preferentemente se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, de manera especialmente preferente de 60 a 300 y en particular de 60 a 150. Se tienen en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, tal como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, tal como 1,2,4-,1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerol y trimetilolpropano, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras. De manera especialmente preferente se usan como agentes alargadores de la cadena (f) monoetilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, glicerol o mezclas de los mismos.

25 Siempre que se usen agentes de alargamiento de la cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos se usan éstos de manera conveniente en cantidades del 1 % al 60 % en peso, preferentemente del 1,5 % al 40 % en peso y en particular del 2 % al 20 % en peso, con respecto al peso total del componente b).

30 Además, en la fabricación de cuerpos moldeados de espuma de poliuretano se añaden agentes expansores c). Estos agentes expansores c) pueden contener agua. Como agente expansor c) pueden usarse además de agua aún adicionalmente compuestos de acción química y/o física generalmente conocidos. Por agentes expansores químicos se entiende compuestos que forman mediante reacción con isocianato productos gaseosos, tal como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por agentes expansores físicos se entienden compuestos, que están disueltos o emulsionados en las materias primas de la preparación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, tal como por ejemplo alcanos perfluorados, tal como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, y éteres, ésteres, cetonas, acetales o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos, tal como Solkane® 365 mfc de la empresa Solvay Fluorides LLC. En una forma de realización preferente se usa como agente expansor una mezcla que contiene al menos uno de estos agentes expansores y agua, en particular agua como único agente expansor. Si no se usa agua como agente expansor, se usan preferentemente de manera exclusiva agentes expansores físicos.

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

En otra forma de realización preferente, a la reacción de los componentes (a) a (f) se añaden como agentes expansores adicionales microesferas huecas que contiene agentes expansores físicos. Las microesferas huecas pueden usarse también en mezcla con los agentes expansores mencionados anteriormente.

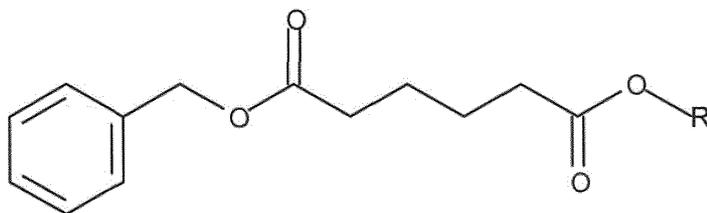
50 Las microesferas huecas están constituidas habitualmente por una envoltura de polímero termoplástico y están rellenas en el núcleo con una sustancia líquida, de bajo punto de ebullición a base de alcanos. La preparación se tales microesferas huecas se ha descrito por ejemplo en el documento US 3 615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

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

5 Como catalizadores (d) para la preparación de las espumas de poliuretano se usan preferentemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos (b) con los poliisocianatos orgánicos, eventualmente modificados (a). Se mencionan por ejemplo amidinas, tal como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tal como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexanodiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil-diaminoetiléter, bis-  
 10 (dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina, tal como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. Igualmente se tienen en consideración compuestos metálicos orgánicos, preferentemente compuestos de estaño orgánicos, tal 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 diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, maleato de dibutil-estaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, tal como neodecanoato de bismuto(III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos metálicos orgánicos pueden usarse solos o preferentemente en combinación con aminas muy básicas. Preferentemente se usan como catalizadores (d) exclusivamente catalizadores de amina.

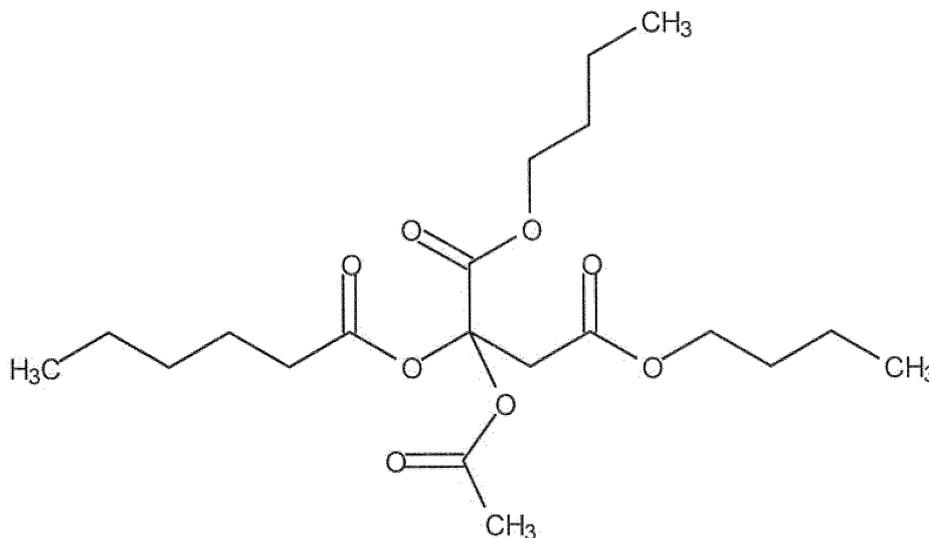
20 Preferentemente se usan del 0,001 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 2 % en peso de catalizador o bien combinación de catalizadores, con respecto al peso de los componentes (b) y (d).

Como un compuesto (e) se usa carbonato de propileno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por compuestos de fórmula general (I),



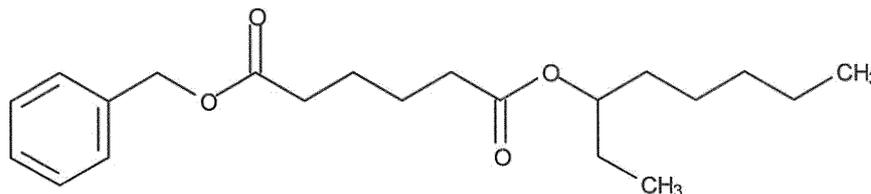
Fórmula (I),

25 en la que R representa un resto de hidrocarburo con 3 a 9 átomos de carbono, que está unido a través de un átomo de carbono secundario o terciario al oxígeno, preferentemente R representa un resto de hidrocarburo con 8 átomos de carbono y en particular R representa un resto de hidrocarburo lineal con 8 átomos de carbono, que está unido a través del átomo de carbono C-3 al oxígeno, y un compuesto de fórmula (II)



Fórmula (II)

Se prefiere especialmente el compuesto según la fórmula general (I) adipato de bencil-isoocitilo:



Estos compuestos pueden obtenerse comercialmente. El carbonato de propileno se produce como producto secundario en la síntesis de policarbonato de óxido de propileno y dióxido de carbono. Puede prepararse también a partir de propilenglicol y urea con catalizador de óxido mixto de hierro y cinc. El adipato de bencil-isoocitilo puede adquirirse por ejemplo con el nombre comercial Adimoll® BO de la empresa Lanxess. El compuesto según la fórmula (II) se designa también como tri-n-butilcitrato de acetilo y puede adquirirse por ejemplo con el nombre comercial Citrofol® BII de la empresa Jungbunzlauer.

Preferentemente se usa el compuesto (e) en una cantidad del 1 % al 30 % en peso, preferentemente del 2 % al 25 % en peso y en particular del 5 % al 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los componentes b) y e). A este respecto se usa carbonato de propileno preferentemente del 0,5 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 % al 8 % en peso, con respecto al peso total del componente (b) y (e). Preferentemente se usa el al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por un compuesto de fórmula (I) y un compuesto de fórmula (II) del 0,5 % al 29 % en peso, de manera especialmente preferente del 4 % al 25 % y en particular del 8 % al 20 % en peso, con respecto al peso total del componente (b) y (e). A este respecto se usa preferentemente o bien el compuesto según la fórmula (I) o el compuesto según la fórmula (II). Preferentemente, a este respecto, la relación en peso de carbonato de propileno con respecto al peso total del compuesto según la fórmula (I) y del compuesto según la fórmula (II) asciende a de 1 : 0,5 a 1 : 5, de manera especialmente preferente a de 1 : 1 a 1 : 4 y en particular a de 1 : 1,5 a 1 : 3.

A la mezcla de reacción para la preparación de las espumas de poliuretano pueden añadirse eventualmente también aún coadyuvantes y/o aditivos (f). Se mencionan por ejemplo agentes de separación, cargas, colorantes, pigmentos, agentes protectores frente a la hidrólisis, aditivos antiestáticos, sustancias absorbedoras de olor y sustancias de acción fungistática y/o bacteriostática.

Como agentes de separación adecuados se mencionan a modo de ejemplo: productos de reacción de ésteres de ácidos grasos con poliisocianatos, sales de grupos amino que contienen polisiloxanos y ácidos grasos, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados con al menos 8 átomos de C y aminas terciarias así como en particular agentes de separación internos, tal como ésteres y/o amidas de ácidos carboxílicos, preparados mediante esterificación o amidación de una mezcla de ácido montánico y al menos un ácido carboxílico alifático con al menos 10 átomos de C con al menos alcanolaminas difuncionales, polioles y/o poliaminas con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, tal como se divulga por ejemplo en el documento EP 153 639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas del ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, tal como se divulga por ejemplo en el documento DE-A-3 607 447, o mezclas de un compuesto de imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y eventualmente un ácido carboxílico, tal como se divulga por ejemplo en el documento US 4 764 537. Preferentemente, las mezclas de reacción de acuerdo con la invención no contienen agentes de separación adicionales.

Como cargas, en particular cargas de acción reforzadora, ha de entenderse las cargas orgánicas e inorgánicas habituales, en sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes de revestimiento etc. En particular se mencionan a modo de ejemplo: cargas inorgánicas, tal como minerales silicáticos, por ejemplo silicatos estratificados, tal como antigorita, bentonita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos de metal, tal como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de cinc y óxidos de hierro, sales metálicas tal como creta y sulfato de bario, y pigmentos inorgánicos, tal como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio entre otros. Preferentemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio. Como cargas orgánicas se tienen en consideración por ejemplo: hollín, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse de manera individual o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes (a) a (f).

La estabilidad frente a la hidrólisis de poliesterpoliuretanos puede mejorarse claramente mediante la adición de aditivos, tal como carbodiimidas. Tales materiales pueden obtenerse comercialmente con el nombre comercial tal como por ejemplo Elastostab™ o Stabaxol™.

5 Como aditivos antiestáticos pueden usarse aditivos antiestáticos habituales, conocidos para poliuretanos. Éstos comprenden sales de amonio cuaternarias y líquidos iónicos.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan entre sí los componentes de partida (a) a (f) en cantidades tales que la relación en equivalentes teórica de grupos NCO de los poliisocianatos (a) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b) y (f) asciende a de 1 : 0,8 a 1 : 1,25, preferentemente a de 1 : 0,9 a 1 : 1,15. A este respecto corresponde una relación de 1 : 1 a un índice de isocianato de 100. Por el índice de isocianato se entiende en el contexto de la presente invención la relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato, multiplicada por 100.

El objeto de la presente invención es además un cuerpo moldeado de poliuretano, que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Los cuerpos moldeados de espuma de poliuretano de acuerdo con la invención se fabrican preferentemente según el procedimiento *one-shot*, en un solo paso con ayuda de la técnica de baja presión o alta presión en moldes cerrado, convenientemente calentados. Los moldes están constituidos habitualmente por metal, por ejemplo aluminio o acero. Estos modos de procedimiento se describen por ejemplo por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1975, o en "Kunststoffhandbuch", tomo 7, Polyurethane, 3ª edición, 1993, capítulo 7.

20 Los componentes de partida (a) a (e) se mezclan para ello preferentemente a una temperatura de 15 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 25 a 55 °C y se introduce la mezcla de reacción eventualmente con presión elevada en el moldeo. El mezclado puede realizarse mecánicamente por medio de un agitador o de un husillo agitador o con alta presión en el denominado procedimiento de inyección a contra corriente. La temperatura del molde asciende de manera conveniente a de 20 a 160 °C, preferentemente a de 30 a 120 °C, de manera  
25 especialmente preferente a de 30 a 60 °C. A este respecto, en el contexto de la invención, la mezcla de los componentes (a) a (e) con conversiones de reacción inferiores al 90 %, con respecto a los grupos isocianato, se designa como mezcla de reacción.

30 La cantidad de la mezcla de reacción introducida en el molde se mide de modo que los cuerpos moldeados obtenidos, en particular espuma integral, presenten una densidad de preferentemente 150 g/l a 950 g/l, preferentemente de 180 g/l a 600 g/l, de manera especialmente preferente de 300 g/l a 650 g/l. Los grados de compactación para la preparación de las espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 1,1 a 4, preferentemente de 1,6 a 3.

35 Preferentemente se trabaja en un procedimiento de dos componentes. Para ello se mezcla un componente de isocianato con un componente polioliol. A este respecto comprende el componente isocianato los isocianatos (a) y el componente polioliol los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato (b), y, siempre que se usan agentes expansores químicos, agente expansor (c). Preferentemente comprende el componente polioliol además los catalizadores (d). También los coadyuvantes y aditivos se añaden preferentemente al componente polioliol. El componente (e) puede añadirse tanto al componente isocianato como también al componente polioliol. Preferentemente se añade carbonato de propileno al componente isocianato y los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (II) al componente polioliol. A este respecto es estable en almacenamiento el componente polioliol y no se descompone. Para la fabricación de los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención se mezclan  
40 entonces el componente isocianato y el componente polioliol y se procesan tal como se ha descrito anteriormente.

45 Los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención se usan preferentemente como suelas de zapato y de manera especialmente preferente como (entre)suelas, por ejemplo para zapatos de calle, zapatos deportivos, zapatos de seguridad y botas. En particular se usan las espumas integrales de poliuretano de acuerdo con la invención como (entre)suelas para zapatos de seguridad o como material de suelas para botas. Además pueden usarse espumas de poliuretano de acuerdo con la invención en el sector de interiores de medios de transporte por ejemplo en automóviles como volantes, reposacabezas o botones de mando o como reposabrazos. Otras posibilidades de uso como reposabrazos para sillas o como asientos de moto. Otras posibles aplicaciones son  
50 aplicaciones, masas obturadoras, esteras de amortiguación, aislamiento acústico al ruido de pasos, elementos de construcción de botas de esquí o en aplicaciones que se usan en entornos más fríos. Los cuerpos moldeados de poliuretano de acuerdo con la invención muestran propiedades mecánicas excelentes, en particular una flexibilidad en frío excelente, propiedades mecánicas excelentes tras almacenamiento en húmedo-calor y un desgaste solo bajo.

55 A continuación se ilustrará la invención por medio de ejemplos.

**Ejemplos**

Se usaron los siguientes compuestos:

- 5 Iso1: prepolímero de isocianato con un contenido en NCO del 16 %, que puede prepararse llevando a reacción 4,4'-MDI y aprox. un 4 % en peso, con respecto al peso total de los isocianatos usados para la preparación de prepolímeros, de MDI modificado con carbodiimida y una mezcla de poliesterpolioles con una funcionalidad promedio de 2,16 y un OHZ de 56 mg de KOH/g a base de ácido adípico, monoetilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y glicerol.
- 10 Poliol 1: poliesterpoliol a base de ácido adípico, monoetilenglicol y dietilenglicol con un índice de OH de 38 mg de KOH/g
- 10 Poliol 2 poliesterpoliol a base de ácido adípico, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol con un índice de OH de 56 mg de KOH/g
- KV 1: monoetilenglicol
- Kat1: trietilendiamina en monoetilenglicol (33 % en peso)
- 15 Z1: polisiloxano
- Z2: agente de separación del molde interno
- W1: fosfato de tris(2-cloroisopropilo)
- W2: Freeflex DPG-A (éster de ácido dipropilenglicoldibenzoico)
- W3: Citroflex® A2 (citrato de acetiltriethyl)
- W4: Citroflex® 2 (citrato de triethyl)
- 20 W5: Uniplex 83 (citrato de tri-n-butilo)
- W6: Hexamoll® Dinch de BASF
- W7: carbonato de propileno
- W8: adipato de bencil-isooctilo
- W9: compuesto de fórmula (II)
- 25 Se mezclaron 93 partes en peso de isocianato 1 y 6 partes en peso de W7 para dar un componente isocianato B. Este componente B presenta un contenido en NCO del 16 %. Los demás componentes se combinaron de acuerdo con la tabla 1 para dar un componente polioliol A. El componente polioliol y el componente isocianato se mezclaron con ayuda de una máquina de moldeado de PU de baja presión y la mezcla de reacción resultante se añadió de acuerdo con la tabla 1 a un molde cerrado con las dimensiones 20 cm x 20 cm x 1 cm. Todas las indicaciones de cantidad en la tabla 1 con respecto a las sustancias de partida son partes en peso. El índice de isocianato está indicado igualmente en la tabla 1. A este respecto se trabajó en el índice de isocianato óptimo. Éste se determinó por medio de un penetrómetro. Las placas de prueba obtenidas se acondicionaron durante 2 días en clima normal, antes de que se realizara la caracterización mecánica. A este respecto se determinó la dureza, la elasticidad de rebote según la norma DIN 53512, la resistencia al desgarre progresivo según la norma DIN ISO 34-1,A, la resistencia a la tracción según la norma DIN 53504 y el alargamiento de rotura según la norma DIN 53543. Para la determinación de las propiedades de hidrólisis se almacenaron las probetas de acuerdo con la norma DIN 53543 a 70 °C y un 95 % de humedad del aire relativa y la resistencia a la tracción o bien el alargamiento de rotura de la muestra tras 14 y 21 días de envejecimiento por hidrólisis. Los resultados de estas mediciones están indicados igualmente en la tabla 1.

Tabla 1

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	B2	B1
<b>Poliol 1</b>	43,97	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47
<b>Poliol 2</b>	43,97	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47	36,47
<b>KV 1</b>	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83
<b>Z2</b>	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72
<b>Agua</b>	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
<b>Z1</b>	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>Kat 1</b>	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
<b>W1</b>		<b>15,00</b>							
<b>W2</b>			<b>15,00</b>						
<b>W3</b>				<b>15,00</b>					
<b>W4</b>					<b>15,00</b>				
<b>W5</b>						<b>15,00</b>			
<b>W6</b>							<b>15,00</b>		
<b>W8</b>								<b>15,00</b>	
<b>W9</b>									<b>15,00</b>

ES 2 714 591 T3

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	B2	B1
Relación de mezcla (valor óptimo) A:B = 100:X	96,4	93,4	92,4	93,5	95,5	93,1	-	92,1	93,5
Índice de isocianato	95	95	94	95	97	91	-	94	95
Tiempo de subida [s]	78	80	67	75	74	79	-	70	70
Dureza (shore A)	44	41	43	44	41	44	-	44	45
Densidad de espuma libre	317	314	322	321	295	327	-	321	323
Densidad de pieza moldeada	511	514	515	515	519	526	-	532	522
Resistencia a la tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	6,9	5,6	5,4	5,6	5,2	5,9	-	4,3	5,9
Alargamiento de rotura [%]	457	500	490	465	504	495	-	457	466
Resistencia al desgarre progresivo [N/mm]	7,5	7,3	7,8	8,7	8,0	7,9	-	7,3	8,9
Rebote [%]	55	55	55	55	54	54	-	56	55
Resistencia a la tracción tras la hidrólisis (21 días) [N/mm <sup>2</sup> ]	4,3	2,1	3,4	1,7	0,5	2,0	-	3,2	3,6
Alargamiento de rotura tras la hidrólisis (21 días) [%]	509	327	475	245	43	329	-	452	479

En el caso del uso de W6 no se obtuvo ningún componente polioli estable. Por consiguiente no pudo prepararse ninguna espuma.

- 5 Para la determinación de la flexibilidad en frío se obtuvieron placas de prueba en un procedimiento análogo con el uso de las materias primas mencionadas en la tabla 2. A este respecto se trabajó con un índice de isocianato que se encontraba 1,5 puntos por debajo del valor óptimo.

Tabla 2

	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>V8</b>	<b>V9</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>
<b>Poliol 1</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>
<b>Poliol 2</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>	<b>37,17</b>
<b>KV 1</b>	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83
<b>Z2</b>	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72
<b>Agua</b>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Z1</b>	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>Kat 1</b>	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95	1,95
<b>W1</b>	<b>3,63</b>	-	<b>3,63</b>	-	<b>3,63</b>	-
<b>W2</b>	-	-	<b>9,97</b>	<b>13,6</b>	-	-
<b>W8</b>	-	-	-	-	<b>9,97</b>	<b>13,6</b>
<b>W9</b>	<b>9,97</b>	<b>13,6</b>	-	-	-	-
Relación de mezcla) A:B =100:X	93	94	94	94	94	94
Relación de mezcla óptima A:B=100:X	96	97	97	97	97	96

ES 2 714 591 T3

	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>V8</b>	<b>V9</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>
Densidad de espuma libre [g/l]	271	269	265	266	267	269
Densidad de pieza moldeada [g/l]	500	500	500	500	500	500
Tiempo de demoldeo [min:s]	04:00	04:00	04:00	04:00	04:00	04:00
Dureza [Shore A]	39	40	40	39	40	39
Desgaste (mg)	202	139	234	265	73	49
Resistencia a la tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	5,8	6,0	5,8	5,6	5,5	5,5
Alargamiento de rotura [%]	551	532	540	538	541	552
Resistencia al desgarre progresivo [N/mm]	6,3	6,4	6,3	6,6	6,8	6,4
Resistencia a la tracción tras la hidrólisis (14 días) [N/mm <sup>2</sup> ]	3,3	5,1	4,1	4,5	3,9	3,4
Alargamiento de rotura tras la hidrólisis (14 días) [%]	509	565	542	551	526	496
Flexibilidad en frío según GOST 27420-87, 8.000 ciclos a - 45 °C	aprobado	aprobado	no aprobado	no aprobado	aprobado	aprobado

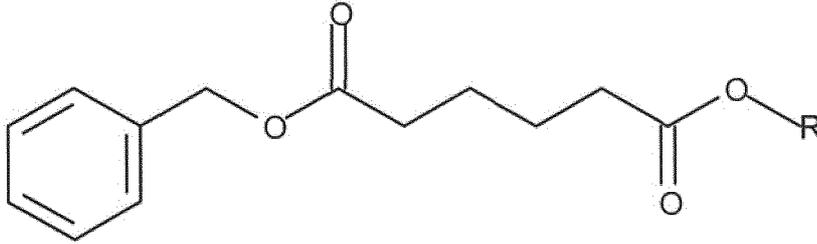
Estos ensayos muestran que solo usando los compuestos de acuerdo con la invención puede aprobarse el ensayo GOST a -45 °C. Además muestran las muestras que contienen adipato de bencil-isooctilo sorprendentemente propiedades de desgaste excelente. A este respecto se determinó el desgaste según la norma DIN 53516 con una presión de apriete de 10 N.

5

REIVINDICACIONES

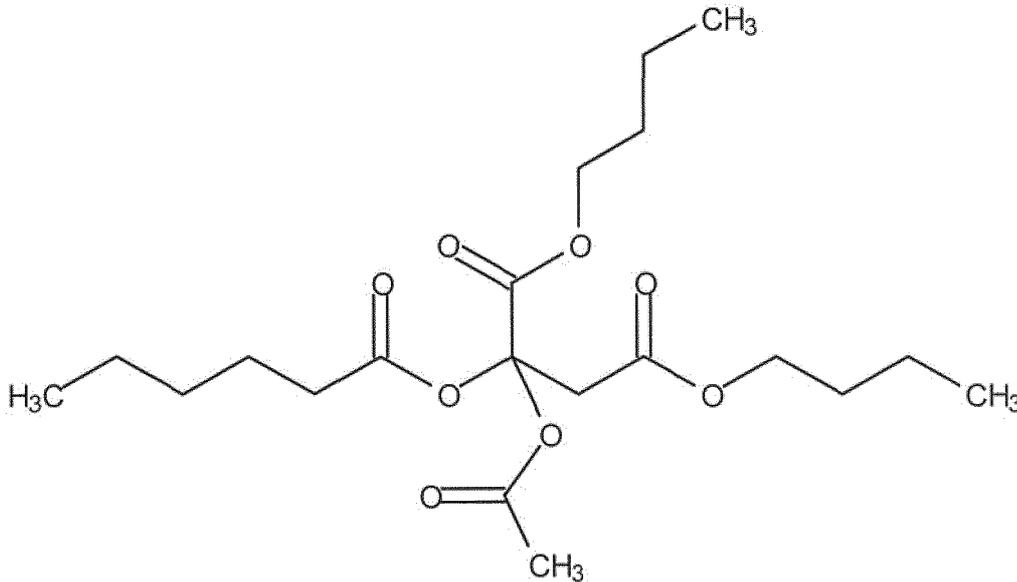
1. Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de poliuretano en el que se mezclan

- 5 a) poliisocianatos orgánicos con  
 b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, que contienen poliesterpoliol  
 c) agente expansor,  
 d) catalizador,  
 e) carbonato de propileno y al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por compuestos de fórmula general (I),



Fórmula (I),

- 10 en la que R representa un resto de hidrocarburo con 3 a 9 átomos de carbono, que está unido a través de un átomo de carbono secundario o terciario al oxígeno, y un compuesto de fórmula (II),



Fórmula (II)

- 15 y  
 f) eventualmente otros coadyuvantes y/o aditivos para dar una mezcla de reacción, se añade a un molde y se deja reaccionar para dar un cuerpo moldeado de poliuretano.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** R representa un resto de hidrocarburo lineal con 8 átomos de carbono, que está unido a través del átomo de carbono C-3 al oxígeno.

- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el compuesto e) se usa en una cantidad del 1 % al 30 % en peso, con respecto al peso total de los componentes b) y e).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la relación en peso de carbonato de propileno con respecto al peso total del compuesto según la fórmula (I) y del compuesto según la fórmula (II) asciende a de 1 : 0,5 a 1 : 5.
- 5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como isocianato a) se usa MDI o prepolímeros de MDI.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el MDI o los prepolímeros de MDI, con respecto al peso total del MDI inclusive del MDI usado para la preparación de los prepolímeros, contiene más del 80 % en peso de 4,4'-MDI.
- 10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el MDI o los prepolímeros de MDI, con respecto al peso total del MDI inclusive del MDI usado para la preparación de los prepolímeros, contiene del 0,5 % al 10 % en peso de MDI modificado con carbodiimida.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado por que** el prepolímero de MDI puede obtenerse mediante reacción de MDI con poliesterpoliol.
- 15 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** poliesterpoliol contiene un poliesterpoliol (b1) que puede obtenerse mediante condensación de ácidos dicarboxílicos con 4 a 10 átomos de C con un alcohol alifático difuncional y/o trifuncional.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el componente (b) contiene además de los componentes (b1) menos del 10 % en peso de otros polioles.
- 20 11. Cuerpo moldeado de poliuretano, que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el cuerpo moldeado de poliuretano es una espuma integral de poliuretano con una densidad de 150 a 950 g/l.
13. Cuerpo moldeado de poliuretano según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el cuerpo moldeado de poliuretano es una suela de zapato.
- 25 14. Uso de un cuerpo moldeado de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 11 como suela de zapato.