

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 494**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2009 PCT/EP2009/050689**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09095348**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2009 E 09706132 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2238191**

54 Título: **Espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

01.02.2008 FR 0800551

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

29.11.2019

73 Titular/es:

RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)

**40, rue de La Haie Coq
93306 Aubervilliers , FR**

72 Inventor/es:

**MASTEAU, JEAN-CLAUDE y
RODRIGUES, EDSON LEME**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 733 494 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano

5 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano preparadas a partir de poliésterpolioles obtenidos por polimerización de monómeros dioles y de monómeros diácidos, sintetizándose estos últimos a partir de una mezcla de compuestos de dinitrilo obtenidos como subproductos en la fabricación del adiponitrilo por hidrocianación de butadieno.

10 Las espumas de poliuretano se utilizan en numerosas aplicaciones. Se puede citar, a título de ejemplo, la fabricación de suelas para calzados, así como plantillas internas o "medias suelas".

15 Según las aplicaciones de estas espumas, éstas deben presentar unas propiedades determinadas que requieren la utilización de materias primas particulares para la síntesis de los poliésterpolioles y poliisocianatos. Así, las espumas de poliuretano utilizadas especialmente en el campo del calzado se obtienen frecuentemente utilizando como producto de base unos poliésterpolioles sintetizados a partir de monómeros dioles tales como el glicol, el dietilenglicol y de monómeros diácidos tales como el ácido adípico. Para otros usos, es también posible utilizar unos poliésterpolioles obtenidos a partir de monómeros diácidos constituidos por una mezcla de diácidos, a saber el ácido adípico, el ácido glutárico y el ácido succínico. Esta mezcla de diácidos es un sub-producto obtenido en los procedimientos de fabricación del ácido adípico por oxidación del ciclohexano.

20 Existe todavía la necesidad de encontrar nuevos compuestos o productos para fabricar poliuretanos y especialmente espumas de poliuretano para obtener espumas con nuevas propiedades y/o ampliar la lista de las materias primas susceptibles de producir espumas de poliuretano con propiedades convenientes para las aplicaciones conocidas.

25 La fabricación del adiponitrilo, un gran intermediario químico utilizado en particular en la síntesis de la hexametileno diamina y del caprolactamo (monómeros para la fabricación de poliamidas), por hidrocianación del butadieno genera un flujo de subproductos de dinitrilo que comprenden mayoritariamente unos compuestos de dinitrilo ramificados como el metil-2-glutaronitrilo, el etil-succinonitrilo. Esta mezcla de compuestos de dinitrilo ramificados se obtiene por destilación para separarlo del adiponitrilo. Como la separación no puede ser completa, la mezcla de compuestos de dinitrilo ramificados comprende también una baja proporción de adiponitrilo.

30 Se han propuesto varias soluciones para valorizar estos subproductos o mezclas. Una de ellas consiste en hidrogenar los compuestos de dinitrilo con aminas primarias, especialmente para producir metilpentametilendiamina (MPDM), utilizada como monómero para la fabricación de poliamidas particulares. Este procedimiento requiere unas etapas de purificación del metil-glutaronitrilo o bien de la metilpentametilendiamina.

35 En la industria, estos subproductos se aprovechan también en forma de vapor o de energía por combustión. Sin embargo, esta combustión puede requerir un tratamiento de los gases para eliminar los óxidos de nitrógeno producidos y produce un gas carbónico que se expulsa en la atmósfera.

40 Por lo tanto, existe la necesidad y la exigencia importante de encontrar nuevas vías de aprovechamiento y transformación de estos compuestos de dinitrilo o unas mezclas en compuestos químicos aprovechables y económicamente interesantes.

45 Salvo que se mencione lo contrario, los porcentajes y partes dados en el texto a continuación se expresan en peso.

50 Uno de los objetivos de la presente invención es precisamente proponer una espuma de poliuretano preparada a partir de poliésterpolioles obtenidos con unas materias primas procedentes de la transformación de la mezcla de compuestos de dinitrilo ramificados citados anteriormente. Estas espumas de poliuretano tienen unas propiedades comparables con las de las espumas de poliuretano de la técnica anterior.

55 Para este fin, la invención propone un procedimiento de preparación de espuma de poliuretano obtenida por reacción entre:

a) al menos un poliisocianato, y

60 b) al menos un poliésterpoliol producido por polimerización de monómeros dioles y de monómeros diácidos, comprendiendo los monómeros diácidos al menos una mezcla de diácidos denominada a continuación mezcla M cuya composición ponderal es:

ácido metilglutárico (MGA): 80-95%

ácido estil-succínico (ESA): 0-10%

65 ácido adípico (AA): 5-15%

La invención tiene también como objetivo las espumas de oliuretano así preparadas.

5 En la mezcla de diácidos utilizada como monómeros diácidos, todo o parte de dichos diácidos puede estar en forma de anhídridos.

Los monómeros diácidos utilizados para la síntesis del poliéter poliol pueden también comprender otros diácidos tales como el ácido adípico, los ácidos ftálicos, la mezcla de ácidos glutárico/succínico/adípico procedente de la fabricación del ácido adípico o análogos.

10 Según la invención, la mezcla M anterior se obtiene por transformación de una mezcla de compuestos de dinitrilo denominada a continuación mezcla N, en ácido por hidrólisis de las funciones nitrilos. Esta mezcla N de compuestos de dinitrilo es ventajosamente la mezcla de compuestos de dinitrilo ramificados separados y recuperados en el procedimiento de fabricación del adiponitrilo por doble hidrocianación de butadieno.

15 Así, a título de ejemplo, esta mezcla N comprende:

Metil-2-glutaronitrilo (MGM): del 80 al 85%

20 Etil-succinonitrilo (ESN): del 8 al 12%

Adiponitrilo (AdN): del 3 al 5%

25 El complemento hasta el 100% corresponde a diferentes impurezas.

La mezcla de diácidos se prepara por transformación de los compuestos que constituyen la mezcla N de dinitrilos. Esta transformación se puede realizar por varios procedimientos. A título de ejemplo, se describen brevemente dos procedimientos a continuación.

30 Según un primer procedimiento, la transformación de las funciones nitrilos en funciones carboxílicas se obtiene por reacción de los compuestos nitrilos con un compuesto básico hidroxilo en solución en un disolvente a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, preferentemente entre 80 y 150°C. El amoniaco formado se elimina. La sal obtenida se pone en reacción con un ácido mineral, los diácidos formados se aíslan y se recuperan. Tal procedimiento se describe, por ejemplo, en la solicitud francesa nº 2 902 095. El compuesto básico hidroxilo es un hidróxido de alcalino tal como la sosa, la potasa o análogo. Ventajosamente, se utiliza una solución acuosa de este compuesto básico hidroxilo. La concentración de compuestos básicos en la solución acuosa está comprendida ventajosamente entre el 5 y el 30% en peso. El compuesto básico hidroxilo se utiliza con un exceso del 3 al 20%, ventajosamente entre el 3 y el 10% con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para transformar las funciones nitrilos en función carboxílica. La reacción se utiliza o bien bajo presión atmosférica a, ventajosamente, una temperatura que permite obtener un reflujo del disolvente, por ejemplo agua, o bien bajo presión con eliminación del amoniaco formado o sin eliminación de este amoniaco formado que se solubilizará al menos parcialmente en el medio de reacción. Como ácido mineral conveniente, se puede citar el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, los ácidos orgánicos que presentan un pKa inferior o igual a 3, o sus mezclas.

45 Se pueden obtener también los diácidos carboxílicos que constituyen la mezcla M según otro procedimiento de transformación de las funciones nitrilos en funciones ácidas. Este procedimiento consiste en hidratar las funciones nitrilos de los compuestos que forman la mezcla N para formar unos compuestos amida e hidrolizar las funciones amidas en funciones carboxílicas, como se ha descrito en la solicitud de patente francesa, no publicada, nº 06 10302 depositada el 24 de noviembre de 2006.

50 Brevemente, según este procedimiento, la mezcla M de diácidos se prepara mediante:

a) hidratación de una mezcla N correspondiente que comprende metil-glutaronitrilo (MGN), etil-succinonitrilo (ESN) y adiponitrilo (AdN), en función amida, y

55 b) hidrólisis de las funciones amidas en funciones carboxílicos.

La etapa de hidratación se realiza por reacción con agua en presencia de un ácido fuerte mineral, utilizando de 1 a 1,5 moles de agua por mol de función nitrilo a hidratar en presencia de un ácido fuerte mineral a una temperatura que permite mantener el medio de reacción en estado líquido. La etapa de hidrólisis se realiza, bajo agitación, utilizando de 1 a 10 moles de agua por mol de función amida a hidrolizar y una cantidad de ácido fuerte mineral expresada en protón y correspondiendo al menos 1 mol de protón por mol de amida a hidrolizar, determinándose la temperatura del medio de reacción para mantener el medio de reacción en estado líquido. El diácido carboxílico formado se recupera por mantenimiento del medio de reacción, sin agitación, a una temperatura superior a la temperatura de fusión del diácido carboxílico y/o de la sal formada para decantación del medio de reacción, separándose la fase superior que contiene el ácido carboxílico.

65

Los diácidos carboxílicos así obtenidos por estos diferentes procedimientos se purifican ventajosamente por las técnicas habituales, a saber, cristalización, destilación, refinado o análogo.

5 Es también posible tratar esta mezcla de diácidos por unos procedimientos que permiten separar ciertos diácidos y por lo tanto modificar la composición ponderal de la mezcla obtenida por los procedimientos de transformación de los compuestos de dinitrilo descritos anteriormente. Así, un procedimiento de separación de los diácidos descrito en la patente europea 0687663 puede utilizarse. Consiste en transformar los diácidos en forma anhídrida y después separar los anhídridos por destilación. Mediante la utilización de este procedimiento, es posible separar especialmente el anhídrido del ácido etil-succínico y/o el anhídrido del ácido adípico y recuperar una mezcla que comprende una concentración elevada en anhídrido del ácido metil-glutárico. Esta mezcla puede utilizarse tal cual o después de la reformación de la forma ácida.

15 Los poliésteres polioles se obtienen, por ejemplo, según un procedimiento de fabricación que comprende dos etapas, una primera etapa de esterificación y una segunda de policondensación.

La etapa de esterificación se realiza mezclando los diácidos de la mezcla M con unos polioles, preferentemente unos dioles y/o unos poliéterdioles como, por ejemplo, una mezcla de etilenglicol y de dietilenglicol con una relación molar diol/diácido comprendido entre 1,2 y 1,5.

20 Los dioles que convienen se seleccionan del grupo que comprende: el etilenglicol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,10-decanodiol, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el trimetilpropanol, el bisfenol, seleccionándose los poliéterdioles del grupo que comprende el dietilenglicol, el dipropilenglicol y el 1,1,3-trimetil-trietilendiol.

25 La temperatura de reacción en esta primera etapa aumenta progresivamente durante el avance de la reacción. A título de ejemplo, el principio de la reacción se realiza a una temperatura de 160°C para llegar a una temperatura de 220°C en final de reacción.

30 La segunda etapa de policondensación se realiza con adición de un catalizador tal como el titanato de tetrabutilo (TBT) con una concentración ponderal del 0,003% con respecto al peso de diácidos introducidos. La temperatura de polimerización es de 200°C bajo una presión comprendida entre 10 y 20 mbares.

35 El poliésterpoliol obtenido se caracteriza por el índice de hidroxilo (I_{CH}) que corresponde al número de mg de potasa por gramo de poliol para transformar las funciones hidroxilos en alcoholato y el índice de ácido (I_A) que representa el número de mg de KOH necesario para neutralizar 1 g de poliol.

El poliéterpoliol se caracteriza también por la viscosidad así como por su peso molecular.

40 Ventajosamente, un aditivo que limita o impide la hidrólisis de las funciones ésteres se añade en los poliésterpolioles, tales como unas carboimidias como las cianamidas; el hidrógeno cianamida; las carbimidas; las cianogenamidas; las amidocianogenas.

45 Puede ser también ventajoso añadir en los poliéterpolioles, unos aditivos estabilizantes contra los UV tales como las aminas saturadas, unos antioxidantes, unos agentes ignífugos o análogos.

Para modificar las propiedades mecánicas de las espumas de poliuretano, puede ser ventajoso añadir una carga mineral particular dispersa.

50 Como cargas particulares minerales convenientes, se pueden citar a título de ejemplo, las cargas que presentan unas partículas de tamaño inferior a 60 μm , preferentemente inferior a 20 μm y aún más ventajosamente inferior a 10 μm .

55 Así, se pueden citar como cargas convenientes, los polvos de aluminosilicato, de sílice especialmente obtenida por precipitación, de óxidos de titanio, de talco, de kaolín o de carbonato de calcio, por ejemplo.

60 Según un modo de realización preferido, estas cargas minerales están presentes de manera dispersa, en el poliéterpoliol antes de ponerlas en reacción con el poliisocianato. Esta dispersión de la carga mineral se puede obtener por adición de esta en el poliéterpoliol o en el medio de polimerización del poliéterpoliol. Es también posible dispersar la carga mineral en el monómero poliol antes de la adición en el procedimiento de fabricación del poliéterpoliol. Aún más ventajosamente, la carga mineral puede mezclarse con la mezcla M de diácidos antes de la alimentación en el procedimiento de polimerización.

65 La cantidad de carga inorgánica en la suspensión en el poliol, el poliéterpoliol o en mezcla con los diácidos se selecciona en función de la concentración en carga inorgánica deseada en la espuma de poliuretano. Así, se puede utilizar unas concentraciones comprendidas entre el 1 y el 80% en peso de carga en la mezcla con los diácidos.

Los poliuretanos de la invención se obtienen según los procedimientos clásicos y habituales. Así, los poliésteres polioles de la invención se mezclan eventualmente con un agente extensor de cadena y el poliisocianato en presencia de un agente formador de espumar o porógeno y un catalizador.

Como agente formador de espuma, el agua, los hidrocarburos, los clorofluorocarburos, los fluorocarburos hidrogenados pueden utilizarse solos o en mezcla. El agua es el agente formador de espuma o porógeno preferido.

Como catalizadores convenientes para la invención, se pueden citar las aminas terciarias tales como la 1,4 diazabicyclo-(2, 2, 2)-octano N,N,N',N'-tetrametilhexametilindiamina; N,N,N',N'-tetrametilpropilendiamina; N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina; trimetilaminoetilpiperazina; N,N-dimetilciclohexilamina; N,N-dimetilbencilamina; N-metilmorfolina; N - etilmorfolina; trietilamina; tributilamina; bis(dimetilaminoalquil) piperizinas; N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; N, N, dietilbencilamina, bis(N,N,dietilaminoalquil)adipato; N,N,N',N' tetrametil-1,3 butanediamina; N,N,dimetil-β-feniletildiamina, 1,2-dimetil imidazol; 2-metilimidazol y análogo. Otros catalizadores pueden utilizarse tales como los compuestos organometálicos como el dilaurato de dibutilestano, el naftenato de cobalto, el naftenato de plomo.

Pueden añadirse otros aditivos tales como unos reguladores de tamaño y forma de las células, unos pigmentos, unos agentes de coloración, unos antioxidantes pueden.

La mezcla se inyecta en un molde para formar la espuma poliuretano y obtener un artículo con la forma deseada tal como unas suelas, por ejemplo.

Ajustando la cantidad de agente formador de espuma, por ejemplo la cantidad de agua, es posible obtener unas espumas de diferentes densidades, por ejemplo, comprendidas entre 0,1 y 0,9 g/cm³, ventajosamente comprendidas entre 0,2 y 0,5 g/cm³.

Las espumas de poliuretanos de la invención permiten la realización de artículos que presentan unas propiedades convenientes y similares a las espumas de poliuretano de la técnica anterior, especialmente las obtenidas con unos poliésterpolioles producidos a partir de monómeros dioles y de ácido adípico. Estas propiedades se ilustran en los ejemplos siguientes.

Entre estas propiedades, la resistencia a la tracción determinada según la norma DIN 53543, el alargamiento a la ruptura medido según las normas DIN 53543 y la resistencia a la rotura medida según la norma ASTM D 3574-95 son importantes.

Otras propiedades son también importantes para algunas aplicaciones. Así, la resistencia a la abrasión se determina según las normas DIN 53516. La retracción durante el moldeo se mide según la norma ASTM D 3851, la deformación permanente a la compresión (DPC) según la norma ASTM-D395 y la resiliencia según la norma ASTM D1054.

Las ventajas y detalles de la invención aparecerán de manera más detallada a la vista de los ejemplos dados a continuación a título indicativo de ninguna manera limitativo.

Preparación de diácidos a partir de una mezcla N de dinitrilos por hidrólisis básica:

Sobre 560 g de solución acuosa de sosa al 15%, previamente calentada a 80°C, se añaden 108 g de una mezcla N de compuestos de dinitrilo que provienen del procedimiento de fabricación de adiponitrilo por hidrocianación del butadieno bajo agitación en 30 minutos.

La mezcla N de compuestos de dinitrilo tiene la composición ponderal siguiente:

Metil-glutaronitrilo (MGN): 84,2%

Etil-succinonitrilo (ESN): 11%

Adiponitrilo (AdN): 4%

El complemento hasta 100% corresponde a diferentes impurezas.

La mezcla se calienta después para obtener un reflujo y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 7h. El amoníaco que se libera se recupera y se atrapa. El avance se controla por evaluación potenciométrica con una solución de ácido clorhídrico. Esta evaluación permite determinar la cantidad de sosa que queda, la cantidad de amoníaco disuelto y la cantidad de función carboxílica salificada que corresponde a los diferentes saltos de pH observados durante la evaluación. El medio de reacción se enfría después a temperatura ambiente y se añaden 80 g de agua antes de verter 105 g de ácido sulfúrico al 98%. El pH de la solución acuosa es del orden de 3.

ES 2 733 494 T3

La fase acuosa se extrae después con 3 veces 200 ml de MTBE (metiltertobutiléter) a 40°C. Las fases orgánicas se agrupan y el MTBE se destila después. Se obtienen 141,6 g de diácidos con una pureza determinada por evaluación potenciométrica del orden del 98,5%.

5 La mezcla de diácidos obtenidos se destila en una destilación discontinua. Después de la eliminación de las primeras fracciones de cabeza que comprenden unos compuestos volátiles, se reúnen las primeras fracciones que contienen el ácido metil-glutárico y ácido etil-succínico para formar un primer ejemplo utilizado para la realización del ejemplo 1, el conjunto de las fracciones intermedias se utiliza para la realización del ejemplo 2 y las últimas fracciones que forman una tercera mezcla que contiene una proporción más elevada en ácido adípico utilizada para la realización del ejemplo 3.

15 Se ha fabricado un segundo lote de mezclas de diácidos según el modo de realización anterior. Una parte de la mezcla obtenida después de la extracción del disolvente MTBE se ha destilado en una destilación continua, la fracción destilada, después de la eliminación de los compuestos volátiles se ha utilizado para la realización del ejemplo 4 mientras que la otra parte de la mezcla de diácidos no destilada se ha utilizado para realizar el ejemplo 5.

La composición ponderal de las diferentes mezclas de diácidos descritos anteriormente se indica en la tabla 1 siguiente:

20 Tabla 1

| Componentes | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ácido metil-glutárico % en peso | 91,5 | 93 | 85 | 87,9 | 87,9 |
| Ácido etil-succínico % en peso | 8,5 | 0 | 0 | 7,6 | 7,6 |
| Ácido adípico % en peso | 0 | 7 | 15 | 4,5 | 4,5 |

Preparación del poliésterpoliol

25 Las mezclas de diácidos definidos anteriormente en la tabla se esterifican por adición de una mezcla de glicoles MEG y DEG según una relación molar MEG/DEG de 60/40, siendo la relación molar glicol/diácido de 1,30. Después de la esterificación, la reacción de polimerización se efectúa después de la adición de 0,03 g/kg de catalizador con estaño, durante aproximadamente 13h a aproximadamente 200°C.

30 Los 5 poliésterpolioles obtenidos tienen las características fisicoquímicas reunidas en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

| Poliésterpoliol | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tiempo de reacción (h) | 13,3 | 14,9 | 15,1 | 19,4 | 15,2 |
| Rendimiento (g poliésterpoliol/g ácido) | 1,43 | 1,40 | 1,42 | 1,33 | 1,34 |
| Índice hidroxilo (mg KOH/g) | 58,7 | 57,5 | 58,9 | 65,9 | 59,4 |
| Índice ácido (mg KOH/g) | 0,60 | 1,0 | 0,58 | 0,15 | 0,47 |
| Contenido en agua (%) | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,06 |
| Viscosidad mPa.s a 35°C | 3540 | 3252 | 3306 | 2927 | 3384 |

Preparación de las espumas de poliuretano:

35 Se obtienen las espumas de poliuretano a partir de los 5 poliésterpolioles descritos a continuación en la tabla 2 (ejemplos 1 a 5) y por mezcla de los productos listados en la tabla 3 siguiente, por inyección de estos productos en una máquina de inyección y puesta en forma en un molde según las condiciones indicadas en la tabla 4. La relación molar NCO/OH es de 1,02 para el polioliol del ejemplo 1, de 1,00 para el polioliol del ejemplo 2, de 0,98 para el polioliol del ejemplo 3, de 0,99 para el polioliol del ejemplo 4, de 0,96 para el polioliol del ejemplo 5.

40 Tabla 3

| | Partes en peso | % en peso |
|---|----------------|-----------|
| Polioliol | 100 | 88,73 |
| MEG | 10 | 8,87 |
| Agua | 0,8 | 0,71 |
| Dabco DC 1027* | 0,56 | 0,50 |
| Dabco EG* | 0,84 | 0,75 |
| Dabco DC 3043* | 0,3 | 0,27 |
| Dabco DC 3042* | 0,2 | 0,18 |
| Pre-polímero isocianato comercializado bajo la denominación Elastopan SP 8020 por BASF (% NCO = 20,8) | | |
| * Productos comercializados por la compañía Air Products & Chemicals | | |

ES 2 733 494 T3

Tabla 4

| | |
|--|------------------------|
| Temperatura del polioliol | 40°C |
| Temperatura pre-polímero isocianato | 35°C |
| Rotación del mezclador de cabeza (rpm) | 7700 |
| Temperatura del moldeo | 50°C |
| Densidad del moldeo | 0,45 g/cm ³ |
| Tiempo de desmoldeo | 4 min. |

- 5 Las propiedades de las espumas de poliuretanos obtenidas se determinan según los métodos normalizados descritos anteriormente se reúnen en la tabla 5 siguiente: los ejemplos 1, 4 y 5 son unos ejemplos comparativos.

Tabla 5

| | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 |
|--|-------------|-------------|-------------|--------|--------|
| Resistencia a la tracción Kgf/cm ² (DIN 53543) | 52,9 | 45,6 | 49,7 | 50,8 | 56,2 |
| Resistencia a la tracción Kgf/cm ² (DIN 53543) después de 7 días a 70°C | 52,3±5,7 | 44,2±2,7 | 55,8±2,6 | | |
| Elongación Kgf/cm ² (DIN 53543) | 297 | 326 | 291 | 289 | 310 |
| Resistencia a la rotura Kgf/cm (ASTM D 3574-95) | 14,4 | 16,9 | 14,5 | 16,7 | 19,3 |
| Abrasión (DIN 53516 fuerza 10N) | 380/353 | 310/336 | 280/302 | | |
| Abrasión (DIN 53516 fuerza 5N) | 108±20 | 103±30 | 75±10 | 116±20 | 97±5 |
| DPC (ASTM D-395) (%) | 15-25 | 15-25 | 10-20 | 12-15 | 8-11 |
| Resiliencia (ASTM D1054) (%) | 22 | 26 | 25 | 13 | 12 |
| Ensayo de fatiga a la flexión (ciclos) | >150 000 | >150 000 | >150 000 | | |
| Dureza inicial (DIN 53545) | 44±1 | 53±2 | 47±1 | | |
| Dureza después de 7 días a 70°C (DIN 53545) | 43±0 | 44±1,5 | 46±1 | 52±1,3 | 51,8±1 |

- 10 La tabla 5 muestra que las 2 espumas de poliuretano preparadas a partir de poliésterpolioliol conforme a la invención (ejemplos 2 y 3) presentan un nivel de propiedades físicas elevadas y comparables a las de las espumas de poliuretanos habitualmente utilizadas en la industria, en particular en la industria del calzado.

REIVINDICACIONES

1. Espuma de poliuretano, caracterizada por que es susceptible de obtenerse por reacción:

5 a) de un poliisocianato, y

b) de un poliésterpoliol obtenido por polimerización de una mezcla de polioles y de monómeros diácidos, estando dichos monómeros diácidos constituidos de al menos una mezcla M de diácidos que presenta una composición ponderal siguiente:

10

| | |
|------------------------------|---------|
| ácido metil-glutárico (MGA): | 80-95 % |
| ácido etil-succínico (ESA): | 0-10 % |
| ácido adípico (AA): | 5-15 %. |

2. Espuma según la reivindicación 1, caracterizada por que los diácidos de la mezcla M son parcial o totalmente en forma anhidrida.

15 3. Espuma según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que los monómeros polioles se seleccionan del grupo que comprende los dioles, y los poliéterdioles.

20 4. Mousse según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla M de diácidos se obtiene a partir de una mezcla N que comprende metil-2-glutaronitrilo (MGN), etil-succinonitrilo (ESN) y adiponitrilo (AdN), por reacción con un compuesto básico hidroxilo en solución en un disolvente a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, eliminación del amoniaco formado, y reacción de la sal obtenida con un ácido mineral.

25 5. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la mezcla M de diácidos se prepara por:

a) hidratación de una mezcla N que comprende metil-2-glutaronitrilo (MGN), etil-succinonitrilo (ESN) y adiponitrilo (AdN), en función amida, y

30 b) hidrólisis de las funciones amidas en funciones carboxílicas.

35 6. Espuma según la reivindicación 5, caracterizada por que la etapa de hidratación se realiza por reacción con agua en presencia de un ácido fuerte mineral, utilizando de 1 a 1,5 moles de agua por mol de función nitrilo a hidratar en presencia de un ácido fuerte mineral a una temperatura que permite mantener el medio de reacción en estado líquido.

40 7. Espuma según la reivindicación 5 o 6, caracterizada por que la etapa de hidrólisis se realiza, bajo agitación, utilizando de 1 a 10 moles de agua por mol de función amida a hidrolizar una cantidad de ácido fuerte mineral expresada en protón y que corresponde a al menos 1 mol de protón por mol de amida a hidrolizar, siendo la temperatura del medio de reacción determinada para mantener el medio de reacción en estado líquido.

45 8. Espuma según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada por que los diácidos carboxílicos formados se recuperan por mantenimiento del medio de reacción, sin agitación, a una temperatura superior a la temperatura de fusión de los diácido y/o unas sales formadas para permitir la decantación del medio de reacción, separándose la fase superior que contiene los diácidos.

9. Espuma según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizada por que la mezcla N de compuestos de dinitrilo es una mezcla procedente del procedimiento de fabricación del adiponitrilo por doble hidrocianación del butadieno.

50 10. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el diol se selecciona del grupo que comprende el etilenglicol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,10-decanodiol, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, el 1,3-propanodiol, y el bisfenol.

55 11. Espuma según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el poliéterdiol se selecciona del grupo que comprende el dietilenglicol, el dipropilenglicol y el 1,1,3-trimetil-trietilendiol.

12. Espuma según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la espuma de poliuretano contiene una carga inorgánica particular dispersada.

60 13. Espuma según la reivindicación 12, caracterizada por que la carga inorgánica particular dispersada presenta unas partículas de tamaño inferior a 60 µm.

14. Espuma según la reivindicación 13, caracterizada por que la carga inorgánica particular dispersada presenta unas partículas de tamaño inferior 20 μm .

5 15. Espuma según la reivindicación 14, caracterizada por que la carga inorgánica particular dispersada presenta unas partículas de tamaño inferior a 10 μm .

16. Espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizada por que la carga inorgánica particular dispersada se selecciona entre los polvos de aluminosilicato, de sílice, especialmente obtenida por precipitación, de óxido de titanio, de talco, de kaolín y de carbonato de calcio.