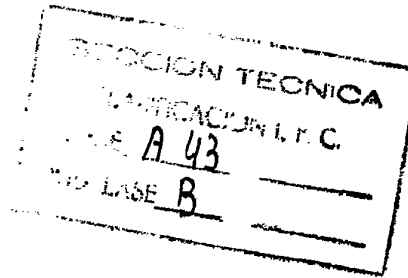


368752



P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de

U S M CORPORATION - de nacionalidad norteamericana -  
con domicilio en 140 Federal Street, BOSTON (Mass.EE.UU.),

por :

"Procedimiento para la fabricación de suslas de calzado  
con estructura celular".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a



Esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de suelas de calzado con estructura celular empleando una composición química adecuada.

5 En época reciente se han aceptado composiciones espumosas de uretano en el comercio para diversos fines, particularmente en casos que no requieren gran resistencia a la flexión y a la rotura.

Un objeto del presente invento es proporcionar una composición que pueda usarse para suelas de zapatos.

10 Si ha de ser satisfactoria para uso como suela de calzado, una composición química debe resultar relativamente barata, y las suelas hechas de ella deben poseer con preferencia un conjunto de propiedades, como facilidad y rapidez de elaboración, flexibilidad y elasticidad suficientes, sin excesiva rigidez, para constituir una estructura cómoda al andar, y bastante "resistencia a la flexión" (es decir, al agrietamiento por flexión), y resistencia a la abrasión y al desgaste, a fin de prestar un servicio convenientemente prolongado. Las investigaciones de laboratorio efectuadas indican que ciertas composiciones de poliuretano obtenidas mezclando diversos cuerpos reaccionantes inmediatamente antes de llevarlos a un molde de suela de calzado presentan una combinación aceptable de propiedades.

25 La facilidad con que puede elaborarse una composición para suela de calzado depende de su naturaleza, del estado físico de los cuerpos reaccionantes, y también de la disponibilidad de un equipo adecuado de elaboración. Las composiciones de poliuretano para hacer suelas de calzado que requieren mezclar dos o más materiales antes de llevarlas a un molde de



configuración adecuada, deben mezclarse con preferencia rápidamente y por completo. Para que sean comercialmente aceptables, conviene que las suelas obtenidas de la composición puedan ser retiradas del molde en pocos minutos, y por ello es de desear que las reacciones de formación de células y de endurecimiento necesarias se desarrollen en poco tiempo, del orden de unos doce minutos, y mejor de unos cuatro minutos. Los cuerpos reaccionantes, que pueden comprender, por ejemplo, un material monomérico con grupos isocianato reactivos un material polimérico con grupos hidroxilo que reaccionen con algunos de los grupos isocianato para formar un polímero con enlaces de uretano, y un material que reaccione con algunos de los grupos isocianato para formar un producto gaseoso, burbujas del cual queden atrapadas en la composición y formen células en ella, reaccionan exotérmicamente, y conviene que esto ocurra de manera rápida y continua tan pronto como se mezclen entre sí los cuerpos reaccionantes. Asimismo conviene que la reacción productora de células no sea demasiado rápida o lenta con relación a la de endurecimiento, pues en otro caso la suela puede tener un acabado externo inaceptable o un interior insuficientemente espumoso, y también puede ser poco satisfactorio el tipo o el tamaño de las células. Conviene que las células formadas sean de tamaño y distribución uniformes, y que las burbujas no se salgan de la composición antes de que ésta se endurezca. La uniformidad de la formación de células y de la suela moldeada dependen también de la eficiencia con que se mezclen los materiales antes de su descarga en el molde. Para efectuar una mezcla satisfactoria, puede ser necesario calentar los mate-



riales para darles una viscosidad adecuada antes de mezclarlos; en las solicitudes de patente inglesas 5137/66 y 39773/67 se describen aparatos apropiados de mezclar y dosificar.

En cuanto a coste, el inicial de los materiales empleados para formar la composición, y la cantidad de ésta aplicada como suela, son importantes; este último factor sugiere, para abaratar, la formación de numerosas células, pero, a fin de satisfacer otros de los requisitos mencionados conviene que el peso específico de las suelas obtenidas de la composición no sea demasiado bajo. Se estiman ventajosos pesos específicos de 0,3 a 0,9 y mejor de 0,5 a 0,75. Para que la suela no absorba mucha agua y presente buenas características de resistencia a los esfuerzos, conviene que las células formadas sean en su mayoría cerradas, aunque para muchos fines puede haber un 8 % de células abiertas. Además, en cuanto a resistencia, comodidad y aspecto de la suela, es de desear que las células formadas tengan dimensiones pequeñas y uniformes.

El peso específico de la suela, y el tipo, el tamaño y la uniformidad de las células formadas en ella, se pueden determinar sin gran dificultad; pero es difícil evaluar las propiedades de resistencia a la flexión y al roce, y de comodidad, de no ser llevando un calzado con esa suela. Se considera que la resistencia al roce y la comodidad en particular se pueden evaluar satisfactoriamente sólo sometiendo la suela a condiciones normales de uso, como parte de un calzado. Sin embargo, se supone que puede lograrse una orientación general respecto a la idoneidad de una composición para suelas de calzado sometiendo recortes de muestra a tres



diferentes tipos de ensayos. Un índice de resistencia a la flexión se obtiene haciendo en la muestra un corte de 2'5 mm y curvándola 90° a temperatura adecuada (por ejemplo, -18 °C) en un flexor Ross, hasta que el corte comience a dilatarse y aumentar de tamaño. Si el número de flexiones realizadas hasta entonces es menor de 35.000 a -18 °C es de esperar que una suela hecha de la composición se agriete en un lapso relativamente breve, mientras que si la muestra resiste 50.000 flexiones o más antes de agrandarse el corte, es probable que una suela hecha de la composición dé un resultado satisfactorio en cuanto a "rotura por flexión". Un índice de resistencia a la rotura se obtiene mediante un ensayo de Graves, que informa sobre la posibilidad de desgarrro del interior de la suela si se deteriora la superficie externa, por ejemplo, al pisar tachuelas o vidrios. Una indicación de comodidad presumible se adquiere evaluando la rigidez y la elasticidad de una muestra de la suela; puede utilizarse una gráfica de esfuerzo/deformación trazada a base de la muestra para determinar el coeficiente del material a 100 % de alargamiento; y este valor, con el de alargamiento hasta rotura y el de tracción hasta rotura, sirven de elementos de juicio sobre la rigidez de la muestra.

Las propiedades de resistencia a la flexión y al desgarrro, y de rigidez de la suela, dependen de la elasticidad y la tenacidad propias de la composición (es decir, del poliuretano), así como del grado, tamaño y tipo de las células formadas en la suela. Se ha observado que es posible elaborar suelas celulares para calzado, con un conjunto ventajoso de propiedades, empleando una composición obtenida por mezcla



de diversos materiales inmediatamente antes de cargarla en un molde; esos materiales comprenden un isocianato con dos grupos NCO reactivos por molécula, un alargador alifático de cadena con dos a ocho átomos de carbono por molécula, y un poliéster de peso molecular superior a 2500, que corresponde al producto de esterificación de uno o varios ácidos dicarboxílicos de la fórmula general  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , donde  $n$  es un entero, de 3 a 10, y un diol alifático de la fórmula  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

10            Todos los pesos moleculares mencionados aquí se han calculado sobre el supuesto de que el material correspondiente tiene un número particular de grupos (OH o COOH) químicamente reactivos por molécula, los cuales pueden hacerse reaccionar con un cloruro de ácido o un anhídrido, o con un  
15    álcali. De la cantidad de este material requerida para reaccionar con un peso dado del primero, se puede deducir el peso molecular medio de éste, tal como se entiende en la presente descripción.

La invención, en uno de sus aspectos, proporciona una  
20    suela celular producida a partir de materiales que comprenden isocianato con dos grupos de este tipo por molécula, un diol alifático lineal con dos a ocho átomos de carbono por molécula, y un poliéster de peso molecular superior a 2500, que corresponde al producto de esterificación de uno o más  
25    ácidos carboxílicos lineales de la fórmula general  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ , donde  $n$  es un entero, de 3 a 10, y un diol alifático de la fórmula  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Una suela conforme al párrafo precedente se puede hacer en la cavidad cerrada de un molde formando una "unidad",



para aplicarla seguidamente a la base ahormada de un zapato; o en una cavidad limitada en parte por dicha base, para moldearla y fijarla a ella en una sola operación.

5 Suelas conforme al párrafo que precede al anterior se obtienen con preferencia mezclando en estado líquido sólo cantidades suficientes de los materiales para cargar la cavidad de un molde y formar una sola suela. En las solicitudes de patente inglesas 5137/66 y 39773/67 se describen máquinas adecuadas de mezclar y dosificar. Conviene dotar  
10 la suela de una cutícula que carezca, sustancialmente al menos, de burbujas, envuelva el interior celular de la suela, y atende el riesgo de desgarrarla. La cutícula puede formarse calentando la superficie del molde, y su espesor se regula ajustando la temperatura de esa superficie.

15 En otro de sus aspectos, el invento presenta un método de elaboración de una suela celular que comprende las fases de mezclar materiales en estado líquido para obtener una composición líquida, entre ellos un isocianato con dos grupos de este tipo por molécula, un alargador de cadena alifático con dos a ocho átomos de carbono por molécula, y un  
20 poliéster de peso molecular superior a 2500, que corresponde al producto de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos lineales de la fórmula general  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  donde  $n$  es un entero, de 3 a 10, y un diol alifático de la fórmula  
25  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; y cargar la composición líquida en la cavidad de un molde, dentro de la cual se solidifica.

En un método conforme al párrafo precedente, el isocianato empleado puede ser un polímero con un isocianato terminal, pero es preferible emplear un diisocianato monómero



aromático, mejor diisocianato de 4,4'-difenilmetano (designa-  
do por MDI en adelante), porque este material reacciona con  
bastante rapidez, y porque, siendo similar la reactividad de  
los grupos NCO por molécula, la reacción se desarrolla por  
5 igual. El MDI puro es sólido a temperatura ambiente, y ne-  
cesita calentarse despacio a unos 50°C antes de licuarse lo  
suficiente para poderlo usar en el método según el párrafo  
que precede al anterior. También es posible utilizar "MDI  
líquido", pero este cuerpo contiene material trifuncional  
10 formado por asociación de moléculas de carbodimida y de MDI,  
y este trímero se descompone a temperaturas superiores a unos  
130 °C. La presencia de este material trifuncional tiende a  
producir reticulación, que si es extensa, no conviene, porque  
da suelas propensas a agrietarse. La cantidad de isocianato  
15 utilizado afecta al grado de formación de células, al grado  
de solidificación y a la rigidez de la suela; si es escasa,  
la suela puede ser blanda y no endurecerse del todo, y si es  
excesiva, la suela resulta a veces demasiado rígida. La re-  
lación entre grupos hidroxilo, carboxilo o amino reactivos  
20 presentes en la mixtura y los grupos isocianato reactivos  
puede ser de 100:90 a 100:110, y se prefiere de 100:95 a  
100:106; las proporciones menores de isocianato dan general-  
mente compuestos más blandos, y las mayores, compuestos más  
tenaces.

25 En un método conforme al párrafo que precede al an-  
terior, el ácido empleado para obtener el poliéster es con  
preferencia adípico o sebácido, o una mixtura de ambos. Al  
aumentar el peso molecular del poliéster empleado hasta unos  
4000, la resistencia al desgarró de la suela resultante dis-



minuye por grados, y aumenta sensiblemente la resistencia a la flexión, en tanto que la viscosidad del poliéster aumenta hasta que, cuando el peso molecular llega a unos 4500 el poliéster se hace difícil de manipular. Los poliésteres de bajo peso molecular (entre 2500 y 2800) pueden emplearse juntamente con MDI puro, pero usándolos con MDI "líquido" puede producirse una reticulación excesiva. Es preferible utilizar poliésteres de peso molecular entre 2500 y 3700, porque estos materiales se manejan sin dificultad y sirven para hacer suelas muy resistentes al desgarró y a la flexión. Cuando se emplea ácido adípico para obtener el poliéster, es mejor servirse de un poliéster con peso molecular de unos 3700, y cuando se emplea ácido sebácico, es preferible que el poliéster tenga un peso molecular de unos 3100, porque es posible emplear como isocianato MDI puro o MDI líquido. Conviene emplear los poliésteres preferidos en cantidades tales que la relación entre los grupos hidroxilo, carboxilo o amino presentes en la mixtura reaccionantes y los grupos isocianato reactivos se aproxime a 100:101. El poliéster puede elaborarse mediante técnicas corrientes, empleando los ácidos apropiados o sus ésteres con el diol.

En un método conforme al párrafo que precede a los dos anteriores, pueden formarse células mediante insuflación de agua, de ácido o de disolvente, o de una combinación de estas sustancias. Cuando se insufla agua, se incluye una cantidad regulada de agua en la mixtura reaccionante, para que reaccione con parte del isocianato y forme burbujas de dióxido de carbono, que quedan atrapadas en la composición mixta al solidificarse ésta. Si se insufla ácido, se puede



incluir en la mixtura reaccionante un monómero de ácido dicarboxílico, o el poliéster de peso molecular superior a 2500 puede comprender algunas moléculas terminadas en ácido además de las terminadas en hidroxilo (es decir, el poliéster puede tener una acidez superior a unos 4); o si el poliéster de más de 2500 no contiene bastantes moléculas terminadas en ácido, puede incluirse otro poliéster terminado en ácido en la mixtura reaccionante. Los grupos ácido presentes reaccionan con parte del isocianato para producir burbujas de dióxido de carbono, que quedan atrapadas en la composición mixta mientras ésta se endurece. Cuando se insufla ácido, la cantidad de grupos ácido presentes en la mixtura reaccionante debe ser tal que los materiales tengan una acidez de 5 a 10, y mejor de 5 a 6, para asegurar la formación de dióxido de carbono suficiente. Las insuflaciones de ácido suelen provocar un alargamiento rápido de la cadena de polímero de uretano, y un desprendimiento también rápido de dióxido de carbono, por lo que pueden ser preferibles las insuflaciones de agua. Los poliésteres terminados en ácido incluíbles en la mixtura reaccionante para insuflar cuando el poliéster de peso molecular superior a 2500 no comprende suficientes moléculas terminadas en ácido, tienen pesos moleculares de más de 500, y mejor del orden de 2000, y se obtienen con preferencia de los mismos ácidos y dioles, o similares, usados para el poliéster de peso molecular superior a 2500. Ejemplos de poliésteres convenientes terminados en ácido son adipato de dietilenglicol y adipato de trietilenglicol con peso molecular próximo a 2000. La presencia del poliéster adicional tiende a dar rigidez a las suelas. Cuando



se insufla un disolvente, se incluye una cantidad regulada del mismo en la mixtura reaccionante, que hierve en las condiciones de temperatura y presión reinantes al introducir en el molde los materiales mezclados. Son disolventes apropiados los hidrocarburos simples y halogenados de bajo punto de ebullición, como ciclohexano, cloruro de metileno y triclorotrifluoroetano.

En un método conforme al párrafo que precede a los tres anteriores, el alargador de cadena es con preferencia un diol alifático lineal, como 1,4-butandiol; y también sirven otros dioles simples o mixtos. Las suelas obtenidas empleando etilenglicol como alargador de cadena tienden a ser algo más rígidas que las producidas con 1,4-butandiol, 1,3-propandiol o pentandiol. La rigidez y el grado de solidificación de la suela dependen en parte de las cantidades relativas de diol y de poliéster empleadas, y es preferible utilizar entre cuatro y cinco equivalentes químicos de diol alifático lineal por un equivalente químico de poliéster.

Antes de practicar un método conforme al párrafo que precede a los cuatro anteriores, los materiales se guardan con preferencia en dos recipientes separados, uno que contiene el poliéster y el diol alifático (designados en adelante por "parte A") y otro que contiene el isocianato (designado en adelante por "parte B"). El agua, el disolvente o el ácido empleado para que la composición mixta forme espuma, se cargan en la parte A, con los demás materiales necesarios, por ejemplo, catalizadores como dilaurato de dibutilo y estaño, trietilendiamina o acetato de potasio con dilaurato de dibutilo y estaño o con etilendiamina; humec-



tantes como aceites de silicona, y colorantes como pigmentos o tintes. Cuando los materiales han de usarse, se llevan los recipientes a la mezcladora, se calientan si hace falta pra licuarlos, se agitan, y a través de la mezcladora se  
5 vierten en el molde en las cantidades adecuadas.

La invención, en otro de sus aspectos, comprende la obtención de una mixtura compuesta de una parte A que puede mezclarse con una parte B (cuya parte B comprende un isocianato con dos grupos isocianato reactivos por molécula), para  
10 obtener una composición destinada a la elaboración de una suela celular. La parte A comprende un diol alifático lineal con dos a ocho átomos de carbono por molécula, y un poliéster que corresponde al producto de esterificación de un ácido dicarboxílico de la fórmula  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , donde  $n$   
15 es un entero, de 3 a 10, y un diol alifático de la fórmula  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Para facilitar la comprensión de éste y otros aspectos del invento, se describen a continuación once ejemplos ilustrativos de composiciones y el modo de usarlas. Debe  
20 entenderse que estos ejemplos se han elegido con fines descriptivos, sin propósito alguno de limitación.

Las composiciones ilustrativas se obtuvieron de los materiales enumerados en la tabla I, en las cantidades que se indican.

25 El poliéster de peso molecular superior a 2500 empleado en el primer ejemplo se obtuvo del modo siguiente : Se cargó un recipiente de acero inoxidable con ácido adípico y una cantidad de trietilenglicol calculada como necesaria para producir un poliéster de peso molecular próximo a



3500. Se añadió a la carga una mixtura de oxalato estannoso y acetato de litio, en relación ponderal de 3:1, como catalizador, a razón de 0,2 % en peso de la carga. Ésta se calentó a 160 °C en atmósfera de nitrógeno, con desprendimiento de agua. Terminada la exudación, se aumentó la temperatura de la carga de 10 en 10 °C, hasta 210 °C. Al dejar de separarse agua, se aplicó un vacío parcial (de no más de 250 mm. de mercurio), y la reacción prosiguió hasta reducir a 1,6 la acidez del producto. Éste se deshidrató a 120 °C y 0,5 mm de mercurio durante 1 y media horas, y se descargó en bidones. El poliéster resultante era un líquido relativamente viscoso.

A 107 partes en peso de este poliéster se agregó 0,2 partes en peso de agua, con 14,5 de 1,4-butandiol, 1,0 de catalizador, 0,8 de aceite de silicona y 1,5 de pigmento, para formar la parte A.

Al efectuar el método ilustrativo, la parte A se empleó juntamente con una parte B constituida por MDI suficiente para obtener una relación NCO:OH de 101:100. Las partes A y B se pusieron en respectivos depósitos del dispositivo de almacenamiento de una máquina construida, montada y adaptada para funcionar como se describe en la memoria de la solicitud de patente inglesa 5137/66. Los depósitos estaban provistos de dispositivos para calentar las partes A y B en su caso, de modo que pudieran atravesar la máquina sin excesiva dificultad. Se pasaron las partes A y B por la máquina se mezclaron en cantidades apropiadas, y se vertieron en un molde, como se describe en la memoria precitada. El molde utilizado tenía una base de caucho silicónico, con una ca-



5 vidad en forma de suela y talón unidos, y una tapa plana recubierta de un agente de desprendimiento. Las porciones de puntera y talón de la tapa tenían agujeros, uno para la entrada de las composiciones en la cavidad, y otro para dejar salir aire de ella. En la base del molde había calefactores para regular la temperatura de la superficie del mismo.

10 Una vez solidificada la composición vertida en el molde, se retiró la pieza de suela y talón, y se recortaron muestras para ensayo. Los resultados expuestos en la tabla II se obtuvieron con muestras recortadas de este modo.

15 Las composiciones quinta y sexta se elaboraron a semejanza de la primera. Las composiciones segunda, tercera y séptima no contenían agente de soplado separado; el poliéster tenía en cada caso un peso molecular superior a 2500, y su elaboración fue similar a la descrita, parcialmente terminado en ácido a consecuencia de la medición regulada de la producción de poliéster. La composición cuarta se insufló con agua y un poliéster parcialmente terminado en ácido.

20 Las composiciones octava, novena, décima y undécima se insuflaron respectivamente con un poliéster terminado en ácido, y de peso molecular próximo a 2000, obtenido de modo similar al ya descrito.

25 Los resultados de los ensayos expuestos en la tabla II se obtuvieron con muestras recortadas de piezas de suela y talón hechas en un molde análogo al descrito, en el que se vertieron las distintas composiciones después de mezclarlas a mano, y no en la máquina.

Los símbolos de las tablas tienen los siguientes significados :



- Poliéster M : Poliéster de peso molecular superior a 2500.
- Poliéster R : Poliéster terminado en ácido, para insuflar.
- 5                   A : Ácido adípico.
- S : Ácido sebácico.
- C : Ácidos adípico y sebácico en relación molar 1:1.
- TEG : Trietilenglicol.
- 10                   DEG : Dietilenglicol.
- B : 1,4-butandiol.
- MDI<sup>v</sup> : MDI sólido fundido.
- MDI<sup>v</sup> : MDI líquido.
- E.B. : Alargamiento a la rotura (%) - B. S. 903. Parte A (revisado en 1964).
- 15                   T.B. : Tensión a la rotura (psi).
- Ciclos : Ciclos en un flexor Ross a -18 °C antes de iniciarse la rotura de un corte de 2'5 mm en la suela. 1
- 20                   Desgarro Graves : ASTM D.624 - 54 (revisado en 1954), matriz C. en lbs/pulgada, media aritmética de tres muestras de ensayo con valores dentro del 20 % del promedio.

25                   Se empleó como humectante un aceite de silicona suministrado por la Unión Carbide Corporation.

                    El catalizador usado en la parte A era una mezcla de dilaurato de dibutilo y estaño y acetato de potasio, a 3:2 en peso.

                    El pigmento empleado procedía de la Cabot Carbón Ltd.



-16- Bi

T A B L A I -- COMPOSICIONES ILUSTRATIVAS

REACTIVOS	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
<u>Poliéster M</u>											
Partes en peso	107	107	102	128	122	169	107	128	92	121	75
Ácido	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C
Diol	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF	TEF
Acidez	1,6	5,9	6,0	5,9	1,2	2,2	6,0	1,4	2,8	4,8	1,7
Índice OH	33,7	24,9	26,6	24,9	31,1	18,9	26,6	19,2	27,2	29,6	34,5
Peso mol	3180	3640	3440	3640	3470	5320	3640	5430	3740	3260	3100
<u>Poliéster R</u>											
Partes en peso	-	-	-	-	-	-	-	9,5	8,0	8,0	9,5
Ácido	-	-	-	-	-	-	-	A	A	A	A
Diol	-	-	-	-	-	-	-	DEG	DEG	DEG	DEG
Peso mol	-	-	-	-	-	-	-	1940	1940	1940	1940
<u>Agua</u>											
Partes en peso	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-
<u>Alargador de cadena</u>											
Partes en peso	14,5	13,0	13,0	14,5	14,5	14,5	13,0	14,5	14,5	14,5	14,5
Catalizador	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9
Humectante	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	0,8	0,8	0,8	0,8	-
Pigmento	1,5	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
Relación ponderal alargador/poliéster m/R.	13,5	12,2	12,7	11,4	11,9	8,6	12,2	10,5	14,5	11,2	17,2

T A B L A I - COMPOSICIONES ILUSTRAT

REACTIVOS	I	II	III	IV	V	VI	VI
<u>Poliéster M</u>							
Partes en peso	107	107	102	128	122	169	10
Ácido	A	A	A	A	A	A	A
Diol	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TE
Acidez	1,6	5,9	6,0	5,9	1,2	2,2	6,
Índice OH	33,7	24,9	26,6	24,9	31,1	18,9	26,
Peso mol	3180	3640	3440	3640	3470	5320	364
<u>Poliéster R</u>							
Partes en peso	-	-	-	-	-	-	-
Ácido	-	-	-	-	-	-	-
Diol	-	-	-	-	-	-	-
Peso mol	-	-	-	-	-	-	-
<u>Agua</u>							
Partes en peso	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	-
<u>Alargador de cadena</u>							
	B	B	B	B	B	B	B
Partes en peso	14,5	13,0	13,0	14,5	14,5	14,5	13,
Catalizador	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,
Humectante	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	0,
Pigmento	1,5	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,
Relación ponderal alargador/polies- ter m/R.	13,5	12,2	12,7	11,4	11,9	8,6	12,



I - COMPOSICIONES ILUSTRATIVAS

IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
128	122	169	107	128	92	121	75
A	A	A	A	C	C	C	C
TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG
5,9	1,2	2,2	6,0	1,4	2,8	4,8	1,7
24,9	31,1	18,9	26,6	19,2	27,2	29,6	34,5
3640	3470	5320	3640	5430	3740	3260	3100
-	-	-	-	9,5	8,0	8,0	9,5
-	-	-	-	A	A	A	A
-	-	-	-	DEG	DEG	DEG	DEG
-	-	-	-	1940	1940	1940	1940
0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-
B	B	B	B	B	B	B	B
14,5	14,5	14,5	13,0	14,5	14,5	14,5	14,5
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9
0,8	-	-	0,8	0,8	0,8	0,8	-
1,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
11,4	11,9	8,6	12,2	10,5	14,5	11,2	17,2



Parte B (MDI) <sup>v</sup>	S	S	S	L	L	L	L
Relación NCO:OH	101	101	101	100	102	104	103

---

T A B L A II

---

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Peso específico	0,51	0,59	0,53	0,68	0,73	0,76	0,56
Coefficiente	183	127	123	104	199	107	133
100% (psi)							
T. B.	225	301	196	261	455	287	249
E. B.	180	310	205	330	340	250	260
Desgarro Graves	137	110	101	77	149	94	90
Ciclos	900	270	270	140	50	90	50
	000	000	000	000	000	000	000

---



L	L	L	L	L	L	L	L
100	102	104	103	106	94	98	106

---

IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
----	---	----	-----	------	----	---	----

---

0,68	0,73	0,76	0,56	0,74	0,58	0,75	0,68
104	199	107	133	135	148	173	321
261	455	287	249	353	207	488	507
330	340	250	260	270	210	310	180
77	149	94	90	95	88	131	127
140	50	90	50	560	100	120	90
000	000	000	000	000	000	000	000

---



El MDI líquido era "Carwinate 143L", y el MDI sólido, "Carwinate 125M", ambos de la Upjohn Company Ltd.

N O T A  
-----

5 Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado con estructura celular, constituidas por un material compuesto de un isocianato con dos grupos isocianato reactivos por molécula, un diol alifático lineal con dos a ocho átomos de carbono por molécula, y un poliéster; caracterizado por emplear como poliéster un producto de esterificación de al menos un ácido dicarboxílico lineal de la fórmula general  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , donde  $n$  es un entero, de 3 a 10, y un diol alifático de la fórmula  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

2. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 1, caracterizado por emplear un poliéster de peso molecular de 2500 a 3700.

3. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplear como isocianato un diisocianato monómero aromático.

4. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 3, caracterizado porque el diisocianato es diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

5. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 3, caracterizado por emplear un diisocianato sólido a temperaturas inferiores a 50 °C.

6. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 1, caracterizado porque la



relación entre los grupos carboxilo presentes en la mixtura reaccionante y los grupos isocianato reactivos es de 100:90 a 100:110.

5 7. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación mencionada es de 100:95 a 100:106.

8. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplear como ácido dicarboxílico, ácido adípico.

10 9. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplear como ácido dicarboxílico, ácido sebácico.

15 10. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 1, caracterizado por emplear como diol, 1,4-butandiol.

11. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 1, caracterizado por emplear como diol, 1,3-propandiol.

20 12. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 1, caracterizado por emplear como diol, pentandiol.

13. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre el diol y el poliéster es de 4-5:1.;

25 14. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado con estructura celular según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por las fases de mezclar los materiales en estado líquido y cargar la composición líquida en la cavidad de un molde, dentro de la cual se solidifica.



15. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 14, caracterizado porque la estructura celular se obtiene insuflando agua.

5 16. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 14, caracterizado porque la estructura celular se obtiene insuflando ácido.

10 17. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 16, caracterizado porque en la mixtura reaccionante se incluye un ácido dicarboxílico monómero.

18. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 16, caracterizado por emplear un poliéster que comprende moléculas terminadas en ácido.

15 19. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según las reivindicaciones 16 y 18, caracterizado por emplear un poliéster con una acidez de 4.

20 20. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque los grupos ácido elevan el índice de acidez de la mixtura reaccionante hasta 5 a 10.

25 21. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 16, caracterizado porque la estructura celular se obtiene insuflando un disolvente hidrocarburo.

22. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente empleado es ciclohexano.

23. - Procedimiento para la fabricación de suelas



de calzado según la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente empleado es cloruro de metileno.

24. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado según la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente empleado es triclorotrifluoroetano.

25. - Procedimiento para la fabricación de suelas de calzado con estructura celular.

Esta memoria consta de veintiuna páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 14 de junio de 1969.

P. A.