

12



**Industria y Comercio**

**SUPERINTENDENCIA**

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

**PCT**  
SOLICITUD

**PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No.

**07-33825**

54. TÍTULO

SISTEMA Y PROCESO DEL POLIURETANO PARA PRODUCIR

N

PRODUCTOS DE CALZADO ESPUMADO DE BAJA DENSIDAD

CON PIEL INTEGRAL.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

ELACHEM S.R.L.

DOMICILIO

20122 MILAN, ITALIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Uusqñ

22. BOGOTÁ, D. C.,

Fw. 08-04-2007

Toko, Costa

(FORMA P-10)



## Industria y Comercio

**SUPERINTENDENCIA**

## PETITORIO

FROM: 07 000000-0000000000  
 US 2007-000000-0000000000  
 DATE: 07/07/07  
 E-MAIL: 07/07/07  
 07/07/07 07/07/07 07/07/07

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE  
PCT  
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

**SOLICITUD DE**

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.  
☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|
| <b>2</b><br><b>SOLICITANTE</b><br><b>(71)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Nombre: <b>ELACHEM S.R.L.</b><br>sociedad constituida y existente bajo las leyes de Italia.<br><br>Dirección: Largo Isabella d'Aragona 4,<br>20122 Milan,<br>Italia<br><br>Domicilio: 20122 Milan,<br>Italia     |                                                                                 | <b>IDENTIFICACIÓN</b><br><br>C.C. <input type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br><br>Número _____                                       |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <b>3</b><br><b>REPRESENTANTE</b><br><b>O APODERADO</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Nombre: <b>EMILIO FERRERO</b><br>Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35<br>Teléfono: 347 36 11<br>Fax: 211 86 50<br>E-mail: <u>clientes@camyp.com</u><br>Domicilio: Bogotá, Colombia.                                  |                                                                                 | <b>IDENTIFICACIÓN</b><br><br>C.C. <input checked="" type="checkbox"/> NIT <input type="checkbox"/><br>C.E. <input type="checkbox"/> Otro <input type="checkbox"/><br>Cual _____<br><br>Número <b>438.019</b> T.P <b>31.829</b> |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <b>4</b><br><b>INVENTOR (ES)</b><br><b>(72)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1. Federico BRUSA<br>c/o Elachem S.R.L.,<br>Largo Isabella d'Aragona, 4,<br>20122 Milan,<br>Italia<br><br>2. Davide BRAMBILLASCA<br>c/o Elachem S.R.L.<br>Largo Isabella d'Aragona, 4,<br>20122 Milan,<br>Italia |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <b>5</b> <b>PCT (86)</b><br>Solicitud Internacional No. <u>PCT/IB2006/002658</u> Fecha: <u>8 de septiembre de 2005</u><br>Publicación Internacional No. <u>WO 2008/027671 A1</u> Fecha: <u>16 de marzo de 2006</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <b>6</b> <b>Título (54)</b><br><p style="text-align: center;"><b><u>SISTEMA Y PROCESO DEL POLIURETANO PARA PRODUCIR</u></b><br/> <b><u>PRODUCTOS DE CALZADO ESPUMADO DE BAJA DENSIDAD</u></b><br/> <b><u>CON PIEL INTEGRAL</u></b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <b>7</b> <b>Clasificación Internacional (51)</b> <u>C08J 9/32</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td data-bbox="159 1959 410 2088" rowspan="2"> <b>8</b> <b>Prioridad</b><br/>         SI <input checked="" type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/> </td> <td data-bbox="423 1959 737 2088">         (33) País de Origen<br/> <p style="text-align: center;"><b>IT</b></p> </td> <td data-bbox="751 1959 1131 2088">         (32) Fecha<br/> <p style="text-align: center;"><u>8 de septiembre de 2004</u></p> </td> <td data-bbox="1146 1959 1494 2088">         (31) Número de Solicitud<br/> <p style="text-align: center;"><u>2004/000486</u></p> </td> </tr> <tr> <td colspan="3"></td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  | <b>8</b> <b>Prioridad</b><br>SI <input checked="" type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/> | (33) País de Origen<br><p style="text-align: center;"><b>IT</b></p> | (32) Fecha<br><p style="text-align: center;"><u>8 de septiembre de 2004</u></p> | (31) Número de Solicitud<br><p style="text-align: center;"><u>2004/000486</u></p> |  |  |  |
| <b>8</b> <b>Prioridad</b><br>SI <input checked="" type="checkbox"/> NO <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | (33) País de Origen<br><p style="text-align: center;"><b>IT</b></p>                                                                                                                                              | (32) Fecha<br><p style="text-align: center;"><u>8 de septiembre de 2004</u></p> | (31) Número de Solicitud<br><p style="text-align: center;"><u>2004/000486</u></p>                                                                                                                                              |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |
| <b>9</b> <b>Comprobante de pago No.: 07-24401</b> <span style="float: right;"><b>Fecha: 26 de marzo de 2007</b></span>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                |  |                                                                                                 |                                                                     |                                                                                 |                                                                                   |  |  |  |

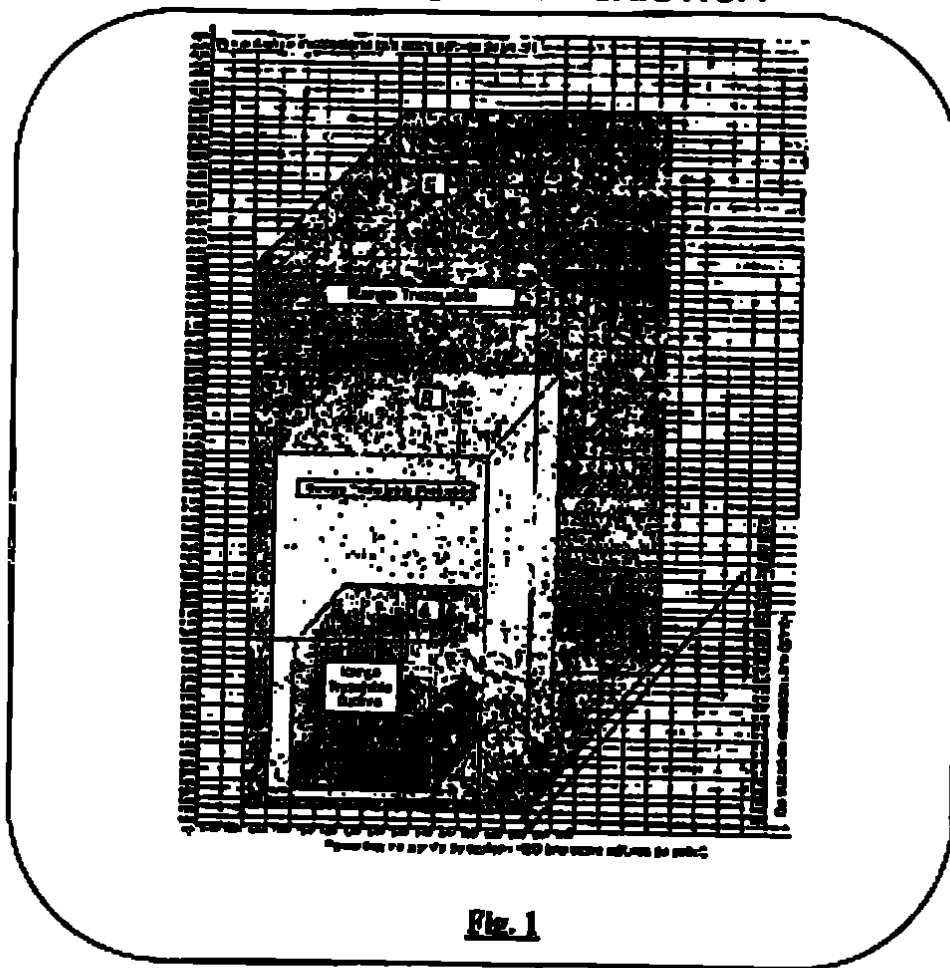
10

## Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

## FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

**DOCUMENTOS ANEXOS**

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2006/027671 A1**

Descripción:

Páginas 15 en el idioma original

Páginas 21 en español

Reivindicaciones: Número (s) 16

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**

3. ☒ **Extracto de publicación.**

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA  
FASE INTERNACIONAL**

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



NO. 1/2006/027671 A1

(43) International Publication Date  
16 March 2006 (16.03.2006)

PCT

(18) International Publication Number  
WO 2006/027671 A1

(51) International Patent Classification:  
C08J 932 (2006.01)

(74) Agents: GIBSON, Gabriela; Morales, Stefan & Traphazo  
S.R.L., Via Lega, 16, I-20122 Milano (IT).

(21) International Application Number:  
PCT/IB2005/02658

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR,  
KZ, KM, KP, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NL, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:  
8 September 2005 (08.09.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
20040000486 8 September 2004 (08.09.2004) IT

(71) Applicant (for all designated States except US):  
ELACHEM S.R.L. (IT/IT); Largo Isabella d'Anguana, 4,  
I-20122 Milano (IT).

(72) Inventor and

(73) Inventor/Applicant (for US only): BRUSA, Federico  
(IT/IT); c/o Elachem S.R.L., Largo Isabella d'Anguana, 4,  
I-20122 Milano (IT); BRAMBILLASCA, Davide (IT/IT);  
c/o Elachem S.R.L., Largo Isabella d'Anguana, 4, I-20122  
Milano (IT).

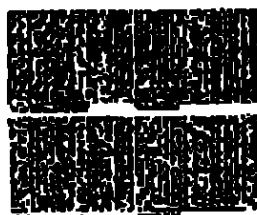
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(Continued on next page)

(54) Title: LOW DENSITY POLYURETHANE INTUBULAR SKIN FOAM SYSTEM PREPARED USING EXPANDABLE MICROSPHERES AND WATER AS COBLOWING AGENT



(57) Abstract: Foamed products with free-rise densities between 0.05 and 0.22 are obtained by reacting at least one polyol with at least one isocyanate-polyisocyanate, in the presence of an amount of expandable microspheres within the range of 1.0% to 30% by weight on the weight of said polyol and an amount of expanding agent which is from 0.5 to 0.1 times the amount of microspheres, and carrying out the polymer expansion step at a temperature which is sufficient to cause the expansion of the microspheres.



WO 2006/027671 A1

# **POLYURETHANE SYSTEM AND PROCESS OF PRODUCING LOW DENSITY FOAMED FOOTWEAR PRODUCTS WITH INTEGRAL SKIN.**

## *Background of the invention*

The object of the present invention is a polyurethane system and process for the production of low density foamed footwear products with integral skin. More particularly, the invention relates to a reactive liquid polyurethane system comprising isocyanate prepolymer, polyol, additives, a blowing agent and expandable microspheres, to a process for the production of very low density foamed products from such system by reaction of polyol and isocyanate and to the foamed footwear products thus obtained. The products are obtained by casting or injection moulding a mixture of the system components in a mould where the reaction occurs. Specific products are expanded flexible products such as shoe intersoles and soles.

## *Description of the prior art.*

The invention polyurethane systems, process and products involve the known reaction of the system components in a mould to obtain a foamed product having a skin integral with the product. According to a known technique, pre-determined amounts of the two components (polyol + additives and isocyanate prepolymer) are fed to a mixing head of a moulding machine. After mixing, the components, are fed to a mould where the polymerization reaction occurs; this is done by casting or injection moulding (e.g. RIM). During reaction, the blowing agent expands and foams the polymer mixture while the latter is still viscous; the foam eventually becomes a gel and then reaches a consistency suitable for removal from the mould.

These systems, i.e. the kit-of-parts comprising polyol + additives and isocyanate prepolymer, are commercially available (and are referred to as "polyurethanic systems) from e.g. BASF, Dow, Coim, Hunisman, Dong Sung and many other producers.

The above discussed field, i.e. that of liquid reactive systems, is therefore dramatically different from the field of thermoplastic polyurethanes, or TPU,

where the polyol and isocyanate are reacted in an extruder, without the use of a blowing agent, to give non-expanded products such as pellets of elastomers and resins for coatings and adhesives. Pellets of TPU can be extruded or injection moulded to obtain the final product, that is therefore not a foamed product per se and requires further processing in the presence of a blowing agent to provide a foamed product.

Expandable microspheres are known and have been commercially available for at least thirty years; they essentially consist of capsules of thermoplastic material, with an expansion agent therein, such as for example a hydrocarbon (e.g. liquid isobutane). If brought to a sufficiently high temperature, the thermoplastic walls of the microspheres become plastic and the expanding agent evaporates, thus increasing the volume of the microspheres. One example of a patent relating to the production of microspheres is US-A-4106806; an example of a commercially available product is that known as EXPANCEL (trade mark registered by Akzo Nobel), a detailed description of which may be found on the corresponding web site [www.expancel.com](http://www.expancel.com). In the present application reference is made to expandable microspheres only.

The use of expandable microspheres with liquid reactive polyurethane systems in order to reduce the density of the finished product, is known.

US-A-5865785 (Urethane Technologies) relates to a method of expanding reactive polymeric compositions selected from polyurethanes, polyesters, poly(meth)acrylates, polyvinyl chlorides and others, wherein (in the polyurethane examples) approx. 5% by weight over the polyol, of expandable microspheres is used in order to obtain, at a temperature of between 80 and 130°C, a product having a good integral skin. According to the teaching of this document, the use of volatile blowing agents results in several drawbacks and use of water as blowing agent should be avoided (col.4); accordingly, blowing agents are replaced by microspheres to give expanded products. The minimum density obtainable (example 20) was 0.39 g/ml for the molded product (a tyre) and 0.24 g/ml for the free-rise foam, i.e. for the foamed product obtained by pouring the

reacting mixture in a cup.

EP-A-1057841 discloses a polyurethane system for producing polishing pads for polishing semiconductor devices. In this system both expanded and expandable microspheres can be used with a small amount of water as additional blowing agent. The system comprises a diamine polymer compound to be reacted with a TDI prepolymer. The document is silent about density of the final product, that requires open cells where the polishing paste is housed during the polishing of the silicon wafer.

EP-A-1308396 teaches to use expandable microspheres as the only expanding agent in polyurethane compositions for sealing elements for metallic caps. A density of 0.80 (free rise, page 11) is mentioned.

Alternative techniques to those described above have been proposed in order to obtain foam products having densities of about  $0.30 \text{ g/cm}^3$ . For example, US 2003/0015815 (Huntsman International) proposes the use of thermoplastic polyurethane microspheres (TPU) with the injection of gas using counterpressure.

EP-A-1233037 (Huntsman International) discloses a TPU pellet composition where the thermoplastic pellets are first mixed with a binding agent and with expandable microspheres (optionally a solid expanding agent may be added); after injection molding an expanded product is obtained. The minimum density obtained is  $0.35 \text{ g/ml}$ .

US-B-6758443 (BASF) provides the use of PTFE in order to improve the physical characteristics of the final foam, which, in the moulded product, may be as little as  $0.31 \text{ g/cm}^3$ .

The above mentioned art has several drawbacks.

The thermoplastic polyurethanes are not suitable for obtaining expanded products with density of less than  $0.30 \text{ g/ml}$  and require costly and expensive injection machines.

The liquid reactive systems known are not suitable to provide expanded footwear products with a product density of less than 0.30, or a free-rise density

of less than 0.18, without losing the required physical and mechanical characteristics, e.g. good skin, flexibility, wear resistance, elongation, split tear, tensile strength and resiliency that are critical for soles, insoles and footwear products in general. In other words, there is no teaching in the prior art on how to manufacture a footwear product with very low density (i.e. specific gravity of less than 0.30 - 0.28 g/ml for the moulded product) and good characteristics.

*Summary of the invention.*

For this reason, the need has arisen for providing a system and a process for the production of low density foamed footwear products with good physical characteristics. The object of the present invention is to solve the above discussed problems and provide a polyurethane reactive system that can give foamed molded products having densities of less than 0.30 g/cm<sup>3</sup> with good integral skin and good foam product characteristics.

This object is achieved by means of the present invention, that relates to a liquid polyurethane reactive system comprising at least one polyol to be reacted with at least one isocyanate, generally in pre-polymer form, water, additives including catalyst and expandable microspheres, characterised in that the amount of expandable microspheres is within the range of 1.0% to 30% by weight on the weight of said polyol and additives and the amount of water is within the range of 0.5% to 3.75% by weight on the weight of said polyol and additives.

Preferably, the expandable microsphere range is 1.5% to 20.0% and more preferably between 2.0% to 10.0 %; the range of amount of water is preferably 0.75% to 3.5% and more preferably 1.0% to 2.5%.

The invention furthermore concerns a process for the production of foamed footwear products with integral skin through reaction of a liquid polyurethane system comprising at least one polyol, reaction additives, at least one isocyanate prepolymer, expandable microspheres and at least one expanding agent, characterised in that said reaction is carried out by using:

- an amount of expandable microspheres that is within the range of 1.0% to

30.0% by weight on the weight of said polyol including additives; in combination with

- an amount of expanding agent that is within the range of 0.50% to 3.50% by weight on the weight of said polyol including additives,

5 so as to provide a foamed structure having a free-rise density within the range of 0.05 to 0.22 g/ml;

the expansion step of the mixed polymers, being carried out at a temperature sufficient to cause the expansion of said microspheres during said expansion step.

10 According to one preferred aspect of the invention, the expanding agent is water. The amount of water is preferably within the range of 0.75% to 3.0% and most preferably of 1.0% to 2.5% by weight on the weight of said polyol, including additives.

A further object of the invention is an expanded polyurethane footwear product  
15 having an integral skin as obtainable by the above described method, characterised by having a free-rise density within the range of 0.05 to 0.22 g/ml and/or a molded product density of 0.10 to 0.28 g/ml..

The invention has dramatic advantages with respect to the known art.

Indeed, it was surprisingly found that the use of microspheres allows a  
20 significant increase in the amount of expanding agent normally used, so as to obtain a final moulded product having an integral skin and a density of less than 0.30, in particular of 0.20 or even 0.16 and as low as 0.10 g/ml. Moreover, the products according to the invention showed to be provided with mechanical properties comparable to characteristics of known footwear products having  
25 densities around 0.30 and to products having even higher densities.

By reducing so dramatically the specific gravity of a sole or an intersole footwear product without reducing the product mechanical characteristics it is possible to obtain shoes and sandals very light and still within the required technical parameters for said products.

30 The fact that such densities may be obtained using traditional polyol/isocyanate

systems and, above all, using traditional plants is particularly advantageous. In other words, the low densities according to the present invention are achievable without having to modify the moulding plants already in use and without having to replace them with more expensive ones such as the new Bayer CO<sub>2</sub> system.

- 5 As above mentioned, despite the reduced density, the foamed products such as the soles or other footwear manufacturing components thus obtained show substantially no shrinkage and have excellent skin and physical mechanical characteristics (e.g. wear resistance, bending number, elongation and the like) required for their use. Furthermore, the low density products according to the  
10 invention have very good resistance to hydrolysis, i.e. their mechanical characteristics remain substantially unaltered even following hydrolysis (i.e. treatment with water).

*Brief description of the drawings.*

- Fig. 1 is a graphical representation of the ranges of amounts of microspheres  
15 and expanding agent (water) that can be used according to the invention and of the resulting free-rise densities that can be reached.

Fig. 2 shows four photographs of corresponding points on the surface of a traditional Intersole and of an Intersole according to the invention.

*Description of the preferred embodiments of the invention.*

- 20 As mentioned above, the formulation according to the invention provides for the use of expandable microspheres in a polyol/isocyanate system in order to support the foamed structure that is formed by an excess of foaming agent and prevent the foamed structure from collapsing before polymerization. To this purpose, the expandable microspheres are expanded at least in part during the  
25 expansion step of the polyurethane.

Suitable polyols are, for example, linear and branched polyester "adipic" resins, dicarboxylic resins and polymeric resins with molecular weights within the range of 1,500 to 3,000.

The polyol functionality preferably is within the range of 2.0 to 2.3.

Suitable isocyanates are MDI based isocyanates in pre-polymer form, i.e. the linear or branched products derived from MDI. Preferably the so called "pure grade" MDI (33.5% NCO) or "modified grade" MDI (about 29% NCO) is used. Branched MDI isocyanate pre-polymers are preferred since they give the best results. The NCO percent of the isocyanate prepolymer is within the range of 16% % to 34% and the functionality is within the range of 2.0 to 2.05, preferably of 2.02-2.04.

The ratio of isocyanate prepolymer to polyol (by weight) is within the range of 160/100 to 80/100.

The normally used catalysts and additives are also present. More particularly, the composition will typically include chain extension agents such as MEG, butanediol and the like, and the necessary additives including known catalysts such as Ammino Delay Catalyst (Dabco), surfactants, surface active agents and emulsifiers, cell regulators, cell openers, expanding agents, triethanol amine. The amount of Ammine catalyst is preferably within 0.25% to 2.0% (w/w on polyol + additives).

The amount of expandable microspheres present in the composition according to the present invention is within the range of 1.0% to 30.0% by weight on the weight of the polyol, preferably within the range of 1.5% to 20.0%, more preferably of 2.0% to 10.0%, by weight on the weight of the polyol.

The expanding agents used are selected from water, CO<sub>2</sub>, halogenated hydrocarbons such as CFC, HFC, HCFC, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, and the commercially available substitutes of halogenated hydrocarbons, such as cyclopentane, cyclopentane, FORANE ® and the like.

Preferably, the expanding agent is water.

It has been surprisingly found that, when the microspheres are added to a known polyurethane formulation in the mentioned amounts, prior to its expansion, it is possible to significantly increase the amount of expanding agent used without the foam collapsing, as it would occur in the absence of microspheres or in the presence of a too little amount of microspheres. In

practice, it has been observed that it is possible to use an amount of expanding agent which is up to 6.0 times the amount normally used in order to obtain a polyurethane polymer foam from such polyol-isocyanate system. Usually, the amount of water used in a standard polyurethane system for footwear is 0.3% to a maximum of 1.2% (w/w on the polyol and additives).

The amount of water added as expanding agent is within the range of 0.5% to 3.5%, preferably of 0.75% to 3.0% and most preferably of 1.0% to 2.5% by weight on the weight of the polyol and additives, according to the product typology. By way of example, for the production of an innersole according to the present invention, an amount of water equal to 1.5% may be used, compared with the 0.8% traditionally used as the maximum possible amount to avoid the collapse of the foam; for the production of soles for performance shoes or soles for slippers, the maximum useable amount of water increases from 0.3% - 0.6% to 1.25% - 3.50% by weight.

Fig. 1 shows the interrelation between the amount of microspheres and the amount of water (as percent w/w on the polyol+additives) added to the polyurethane system. It can be seen that for smaller amounts the ratio microspheres/water is 2/1 and that this ratio increases with the increase of the amount of water used in the system to a ratio of almost 10/1 for higher amounts of water (i.e. the water amount is 0.5 to 0.1 the microspheres amount). The minimum ratio is 2 parts of microspheres for 1 part of water (% w/w on the polyol and additives).

In fig.1 three workable ranges are shown: A, B and C. The graph of fig. 1 also shows the free-rise density range obtainable in each of the workable ranges.

In the wider range, i.e. C, the amount of microspheres is in the range of 1.0% to 30.0% and the amount of water is in the range of 0.50% to 3.5%. For this range free-rise densities of 0.22 to 0.05 g/ml can be obtained. It should be noted that the graphic representation of the density values in fig. 1 is illustrative and should not be read as a direct correlation of density values with the other points.

In other words, a higher density of the foamed product is obtained with lower

- amounts of water and microspheres, and viceversa: a free-rise density of 0.05 g/ml is obtainable with 30% microspheres and 3.5% water, while 2% microspheres and 1% water give a higher density. In preferred range B, the amount of microspheres is in the range of 1.5% to 20.0% and the amount of water is in the range of 0.75% to 3.0%. For this range free-rise densities of 0.15 to 0.06 g/ml can be obtained. In most preferred range A, the amount of microspheres is in the range of 2.0% to 10.0% and the amount of water is in the range of 1.0% to 2.5%. For this range free-rise densities of 0.13 to 0.07 g/ml can be obtained.
- 10 The temperature of the mixture during the reaction of the polyol/isocyanate-prepolymer mixture must be sufficiently high to cause the expansion of the microspheres or, vice versa, microspheres with expansion temperatures corresponding to that which develops during the reaction between the polyol and the prepolymer are used.
- 15 Preferably, such temperature is reached in short times, between 1 to 60 seconds, and more preferably between 1 to 35 seconds, and however in such times as to expand the microspheres before the foam structure collapses because of the excess expanding agent. In other words, the microspheres are used as a support for the structure foamed or under foaming, to compensate
- 20 for the excess of expanding agent used, and must at least partly expand during the expansion step, i.e. during the foaming of the polymer mixture (polyol and isocyanate prepolymer). Preferably, the microspheres expand substantially simultaneously to the foaming of the polyol and isocyanate-prepolymer mixture, to provide a support for the polymer foamed structure, which would otherwise
- 25 collapse, the foaming caused by the blowing agent can go on after end of microspheres expansion. The use of expandable microspheres in a polyol/isocyanate prepolymer system in order to stabilise a foam structure in the presence of excess expanding agent is, hence, a further object of the invention. The invention will now be described in greater detail with reference to the
- 30 following process methods, given by way of non-limiting examples.

Several tests have been carried out for different field applications such as: sandals, soles, intersoles, by casting or direct injection moulding.

A foamed molded product with a density of less than or equal to  $0.20 \text{ g/cm}^3$  has been obtained by using a traditional polyurethane system as a base which, by  
 5 traditional moulding can give products with densities of  $0.30 \text{ g/cm}^3$  upwards. To this formulation system Expancel ® (Akzo Nobel) microspheres, were added together with an excess amount of expanding agent ( $\text{H}_2\text{O}$ ), i.e. up to an amount that can be 6 times greater than the standard one. It has been discovered that dramatic density reductions are only obtained by combining the use of  
 10 expandable microspheres with quantities of  $\text{H}_2\text{O}$  greater than those used according to the prior art.

The free-rise density reached according to the invention is within the range of  $0.05$  to  $0.22 \text{ g/cm}^3$ , values which were unthinkable and inapplicable up to now.

In known systems no microspheres or microspheres only or microspheres with  
 .15 an insufficient amount of expanding agent (e.g. water) were used. With these parameters, the excessive use of  $\text{H}_2\text{O}$  or other expanding agents, including the microspheres, causes the disruption of the foam in the reaction step, thus preventing a sufficient amount of skin to be formed and the system to be used.

The invention system works perfectly with different types of microspheres.

20 During the reaction, the "explosion" of the microspheres occurs at a relatively low initiation temperature and continues during part of the expansion step of the mixed system. Preferably, the last part of the expansion step is carried out mainly by the blowing agent, as can be visually seen by a lower expansion rate of the foamed structure. A lower expansion speed results in a better control of  
 25 expansion of the foam and in the possibility of having the foam reach all the areas of the mould, i.e. of producing a complete moulded piece without missing portions. This feature, i.e. the controllability of the expansion step, is very important for moulding products having a complex shape; an example of complex-shape products are intersoles for sport shoes, that often comprise a  
 30 plurality of air-bags or similar inserts that must be encapsulated within the

intersole polyurethane matrix.

The maximum temperature which may be reached during the foam reaction is depending on the percentage of chain extender used and the branching and the free NCO index of the prepolymer. The best dimensional stability results are obtained with shorter microsphere "explosion" times (up to 35 seconds), such time is controlled by traditional ammine catalysts, the amounts of which increase with a reduction of free NCO and the branching of the prepolymer used.

Preferably, within the range given for the microspheres as a percent on the polyol amount, the amount of microspheres used will be greater when a greater amount of NCO prepolymer is used with the same amount of polyol because of a different NCO index. As a rule of thumb, 1% by weight of microspheres, on the weight of the polyol, is added to the starting amount for each 50 parts by weight of isocyanate exceeding a 100/100 ratio of isocyanate/polyol.

Furthermore, in the presence of linear prepolymers, the amount of microspheres (for the same microsphere type) must also be increased in order to better stabilise the foam. With linear prepolymers, the reaction does not reach the optimal temperature of 120-122 °C but merely 110-115 °C, the minimum limit temperature for the adequate explosion of the microspheres and the stability of the foam.

In the preparation of materials, the best results are obtained by first mixing the microspheres with the compound containing the chain extender (e. g. MEG) and all the other additives necessary for the polyurethane foaming (catalysts, surfactants, surface-active agents and emulsifiers, cell openers, expanding agents and cell regulators) and by subsequently mixing this compound with the polyol: the polyol temperature should not exceed 55-60 °C. If the compound with the microsphere is mixed into a polyol at a higher temperature, the characteristics of the microspheres might be compromised because they are brought too close to their "explosion" temperature, which should occur during the expansion step, only.

The moulding step is carried out by using any type of existing traditional plants without any modifications having to be made. The additives, microspheres and water are added to the polyol, the added polyol and isocyanate prepolymer are fed to a known mixing head and casted or injected into a mould.

- 5 By maintaining the temperature of the mould lower than 55-60 °C good finishing and de-moulding times are obtained for soles.

The temperature of the materials in the plant are set as for standard materials, i.e. with a temperature of the polyol around 40 – 50 °C and that of the isocyanates-prepolymers around 35–40 °C.

- 10 The polyol including the microspheres has the same lifespan in the plant as without microspheres and does not show any hygroscopicity problems differing from the traditional materials. The added polyol must be kept stirring within the plant, just like the traditional materials.

- Depending on the mould models and the formulations, the material exhibits a stability between 0.10 to 0.28 without showing any shrinkage or collapse of the foam whilst maintaining optimal physical and mechanical characteristics, that are consistent and in line with corresponding materials commercially available.

The following Examples illustrates the production of a sole for sandals.

**Example 1 – Sandal sole production.**

- 20 550 grams of "adipic" polyester resin with MW 2000 and OH number of 56 are mixed with 200 g of polymer resin with MW 2500 and OH number 60, 150 g of a dicarboxylic resin with MW 2000 and OH number 60, 130 g of chain extender (monoethylene glycol), 11 g of triethanolamine, 13 g of Amine Delay Catalyst (Dabco) minor amounts of cell regulators and emulsifiers 1% (10.5 g) expandable microspheres and 0.69% (7.5 g) water. This mixture of polyol +
- 25 additives and water and microspheres is reacted with 1200 g of MDI based prepolymer with 23% NCO and 2.03 functionality.

- After free-rise casting the following values are obtained (time zero is the start of the casting): cream time: 7 sec; microsphere expansion time: start at 10 sec,
- 30 end at 18 sec; end of rising time: 50 sec; initial temperature: 50°C; maximum

temperature: 110°C; free-rise density: 0.12 g/ml.

The same composition in a mould gave: density 0.20 g/ml, extraction time 150-180 sec, hardness 70 Shore A.

- 5 The following table shows a comparison of known and invention methods and the resulting characteristics of the products of Example 1.

**Table 1.**

*Production of shoe soles for woman sandals.*

| Prior Art Method    |                    | Invention Method |                    |
|---------------------|--------------------|------------------|--------------------|
|                     |                    |                  |                    |
| WORKING TEMPERATURE | 85°C               | 45°C             | 135°C              |
| RATIO ISO/POLYOL    | 115                | 100              | 120                |
| HARDNESS            | 70 SHORE A         |                  | 70 SHORE A         |
| FREE RISE DENSITY   | 0.185 - 0.245 g/ml |                  | 0.890 - 0.130 g/ml |
| MOULDED DENSITY     | 0.28 - 0.33 g/ml   |                  | 0.17 - 0.25 g/ml   |
| DEMOLDING TIME      | 120 - 180 SECONDS  |                  | 120 - 180 SECONDS  |
| ABRASION            | 120 mg             | DIN 53510        | 120 mg             |
| ELONGATION AT BREAK | 345%               |                  | 255%               |
| ELONGATION          | < 0.5%             |                  | < 0.2%             |

10

**Example 2 - Production of intersoles for sport shoes.**

The polyurethane system of Example 1 was used, but for an amount of microspheres of 8% and an amount of water of 2.2%.

- 15 The free-rise density obtained with this formulation was 0.07 g/ml and, notwithstanding the increased amount of microspheres and water, the reaction is slow enough to result in a controlled and homogeneous filling of the mould, without gaps or "air holes" (air inclusion) in the final product.

- 20 The following table shows a comparison of known and invention methods and the resulting characteristics of the products of Example 2.

Table 2.

Production of intersoles for sport shoes.

| Prior Art Method    |                    |        |  | Invention Method   |        |
|---------------------|--------------------|--------|--|--------------------|--------|
|                     | ISOCELL            | Porcel |  | ISOCELL            | Porcel |
| WORKING TEMPERATURE | 35 °C              | 45 °C  |  | 35 °C              | 45 °C  |
| RATIO ISO / POLYOL  | 80                 | 100    |  | 110                | 100    |
| HARDNESS            | 35 SHOE A          |        |  | 35 SHOE A          |        |
| FREE RISE DENSITY   | 0.150 - 0.180 g/ml |        |  | 0.070 - 0.080 g/ml |        |
| MOULDED DENSITY     | 0.33 - 0.38 g/ml   |        |  | 0.18 - 0.25 g/ml   |        |
| DEMOLDING TIME      | 240 - 300 SECONDS  |        |  | 240 - 300 SECONDS  |        |
| SPLIT TEAR          | 2.5 Kg/cm          |        |  | 2.1 Kg/cm          |        |
| ELONGATION AT BREAK | 250 - 300 %        |        |  | 250 - 300 %        |        |
| SHRINKAGE           | < 0.5 %            |        |  | < 0.2 %            |        |
| COMPRESSION SET     | 15%                |        |  | 10 - 15 %          |        |

5

Fig. 2 shows four photomicrographs, at an enlargement of X 200, of two points on the surface of an intersole made according to the invention, compared with the corresponding points on a traditional intersole. The photographs in the right hand column relate to a traditional intersole and show the back edge (traditional back edge) and the plan of the heel (traditional heel plan) obtained using a known formulation; those in the left hand column (XP back edge and XP heel plan) refer to the corresponding points on an intersole obtained using a formulation according to the invention. It can be observed that the "XP" foam product according to the invention appears more homogeneous and with more uniform cells with respect to the traditional product.

15

It has been further observed that the addition of microspheres, besides the above discussed advantages of very low density, also results in the increased resistance of the foam product to hydrolysis.

Such resistance is shown in the following table in relation to tests carried out on moulded test sheets of 5mm x 10mm x20mm moulded from a flexible polyurethane with a MEG content of around 11-13% by weight over the polyol and Shore A equal to 27, produced according to the invention, containing 3.1% expandable microspheres.

The tests have been carried out according to UNI 8085/01 and UNI 4914/87 standards.

Hydrolysis has been carried out by immersion in distilled water at a temperature of 23°C for 28 days (UNI 8313/93).

Table

|    | <u>Pre-hydrolysis</u>       | <u>skin+foam</u> | <u>only foam</u> |
|----|-----------------------------|------------------|------------------|
| 15 | elongation at break %       | 240              | 235              |
|    | tear resistance (N/mm)      | 7,60             | 7,28             |
|    | <u>Following hydrolysis</u> |                  |                  |
|    | elongation at break %       | 230              | 225              |
|    | tear resistance (N/mm)      | 7,30             | 7,00             |

20 The use of microspheres in polyurethane foam products in order to increase their resistance to hydrolysis is therefore a further subject of the present invention.

## CLAIMS

- 1.A liquid polyurethane reactive system for production of footwear products with integral skin, comprising at least one polyol to be reacted with at least one isocyanate prepolymer, an expanding agent, additives including catalyst and expandable microspheres, characterised in that the amount of expandable microspheres is within the range of 1.0% to 30% by weight on the weight of said polyol and additives and the amount of expanding agent is within the range of 0.5% to 3.5% by weight on the weight of said polyol and additives.
- 2.A polyurethane system according to claim 1, wherein said expanding agent is water.
- 3.A polyurethane system according to claim 2, the amount of expandable microspheres is within the range of 1.5% to 20% by weight on the weight of said polyol and additives and the amount of water is within the range of 0.75% to 3.0% by weight on the weight of said polyol and additives .
- 4.A polyurethane system according to claim 2, wherein the amount of said expandable microspheres is within the range of 2.0% to 10.0% by weight on the weight of said polyol and the amount of water is within the range of 1.0% to 2.5% by weight on the weight of said polyol and additives.
- 5.A polyurethane system according to any previous claim, wherein, said isocyanate prepolymer is an MDI-based isocyanate prepolymer.
- 6.A polyurethane system according to any previous claim, wherein the ratio microspheres/water (w/w) is within the range of 2/1 to 30/3.5.
- 7.A process for the production of foamed footwear products with integral skin through reaction of a liquid polyurethane system comprising at least one polyol, reaction additives, at least one isocyanate prepolymer, expandable microspheres and at least one expanding agent, characterised in that said reaction is carried out by using:
- an amount of expandable microspheres that is within the range of 1.0% to 30.0% by weight on the weight of said polyol including additives; in combination with

- an amount of expanding agent that is within the range of 0.50% to 3.50% by weight on the weight of said polyol including additives,

so as to provide a foamed structure having a free-rise density within the range of 0.05 to 0.22 g/ml;

5 the expansion step of the mixed polyol-isocyanate pre-polymer, being carried out at a temperature sufficient to cause the expansion of said microspheres during said expansion step.

8.The process according to claim 7, wherein said expanding agent is water.

9.The process according to claim 8, wherein the amount of expandable  
10 microspheres is within the range of 1.5% to 20% by weight on the weight of said polyol and additives and the amount of water is within the range of 0.75% to 3.0% by weight on the weight of said polyol and additives.

10.The process according to claim 8, wherein the amount of expandable  
15 microspheres is within the range of 2.0% to 10.0% by weight on the weight of said polyol and additives and the amount of water is within the range of 1.0% to 2.5% by weight on the weight of said polyol and additives.

11.The process according to claims 7 to 10, wherein said microsphere expansion temperature is reached in up to 35 seconds.

12.The process according to one of the claims 7 to 11, wherein the expansion  
20 temperature of said microspheres is within the range of 65°C to 125°C.

13.A foamed polyurethane footwear component as obtainable with a process according to any claim 7 to 12, characterised by having an integral skin, a free-rise density within a range of 0.05 to 0.22 g/ml and by comprising expanded microspheres.

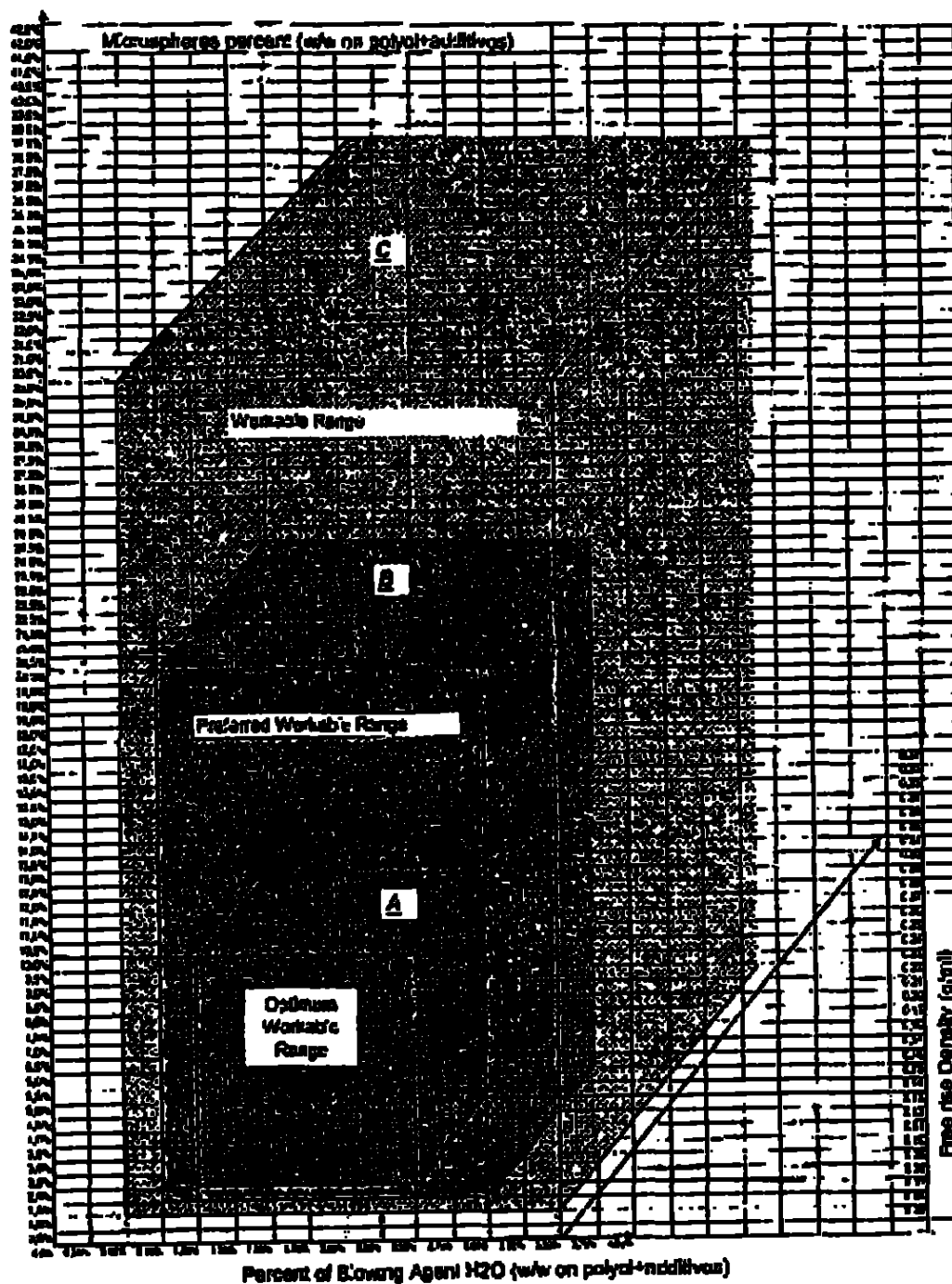
25 14.A foamed polyurethane footwear component as obtainable with a process according to any claim 7 to 12, characterised by having an integral skin, moulded density of 0.10 to 0.28 and by comprising expanded microspheres.

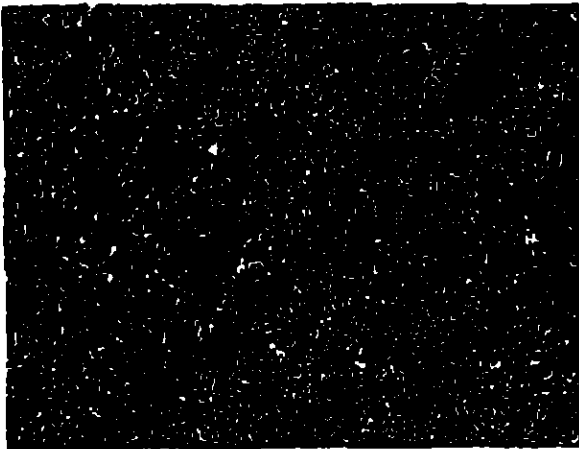
15.The use of expandable microspheres in a liquid reactive polyol/isocyanate system to stabilise a foamed structure during the system reaction in the  
20 presence of excess expanding agent.

18. The use of expandable microspheres in a liquid reactive a polyol/isocyanate system in order to increase the resistance to hydrolysis of a foam structure obtained using said system.

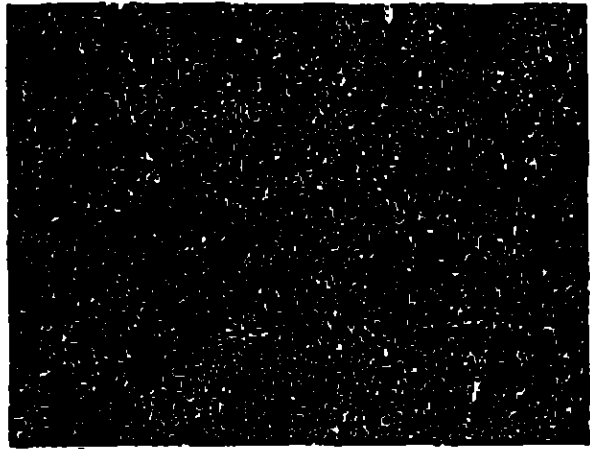
**ABSTRACT**

Foamed products with free-rise densities between 0.05 and 0.22 are obtained by reacting at least one polyol with at least one isocyanate-prepolymer, in the presence of an amount of expandable microspheres within the range of 1.0% to 30% by weight on the weight of said polyol and an amount of expanding agent which is from 0.5 to 0.1 times the amount of microspheres, and carrying out the polymer expansion step at a temperature which is sufficient to cause the expansion of the microspheres.

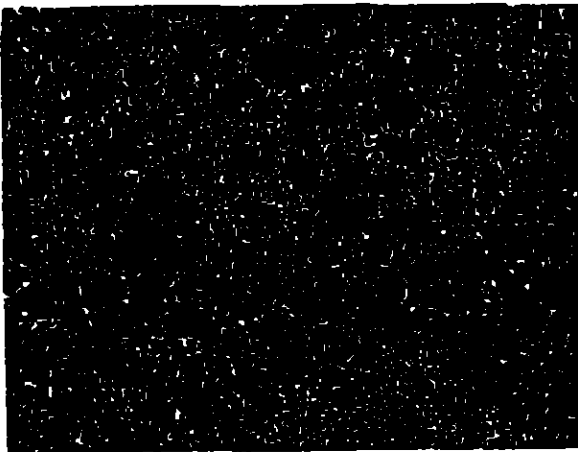
Fig. 1



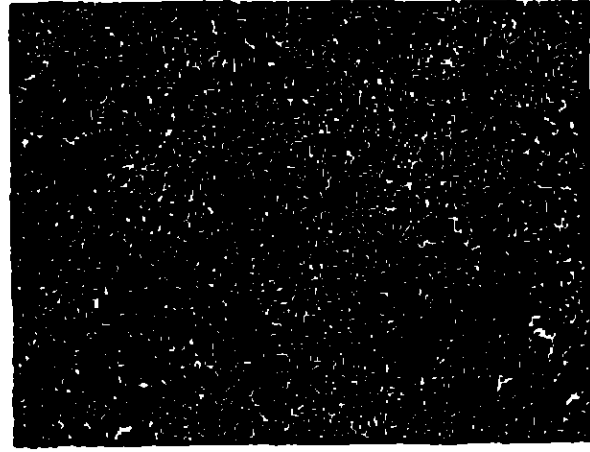
TRADITIONAL BACK EDGE



XP BACK EDGE



TRADITIONAL HEEL PLAN



XP HEEL PLAN

**Fig. 2**

## **SISTEMA Y PROCESO DEL POLIURETANO PARA PRODUCIR PRODUCTOS DE CALZADO ESPUMADO DE BAJA DENSIDAD CON PIEL INTEGRAL**

### **Antecedentes de la Invención**

El objeto de la presente invención es un sistema y proceso del poliuretano para la producción de productos de calzado espumado de baja densidad con piel integral. Más particularmente, la invención se relaciona con un sistema de poliuretano líquido reactivo que comprende prepolímero de isocianato, polioli, aditivos, un agente de soplado y microesferas expandibles, a un proceso para la producción de productos espumados de muy baja densidad de tal sistema mediante la reacción de polioli e isocianato y con los productos de calzado espumado así obtenidos. Los productos son obtenidos mediante fundido o moldeo por inyección en una mezcla de los componentes del sistema en un molde en donde ocurren las reacciones. Los productos específicos son productos flexibles expandidos tales como intersuelas y suelas de zapato.

### **Descripción de la Técnica Anterior**

Los sistemas de poliuretano de la invención, el proceso y los productos involucran la reacción de los componentes del sistema conocidos en un molde para obtener un producto espumado que tenga una piel integral con el producto. De acuerdo a una técnica conocida, las cantidades predeterminadas de dos componentes (polioli + aditivos y prepolímero de isocianato) se alimentan a una cabeza de mezcla de una máquina de moldeo. Después de mezclarla, los componentes, son alimentados a un molde donde ocurre la reacción de polimerización; esto se hace

mediante fundido o moldeo por inyección (por ejemplo RIM). Durante la reacción, los agentes de soplado se expanden y espuman la mezcla de polímero aunque la última es aun viscosa; la espuma eventualmente se vuelve un gel y luego alcanza una consistencia adecuada para la remoción del molde.

Estos sistemas, es decir, los juegos de partes que comprenden polioli + aditivos y prepolímeros de isocianato, están comercialmente disponibles (y son denominados como "sistemas poliuretánicos") de por ejemplo BASF, Dow, Colm, Huntman, Dong Sung y muchos otros productores.

El campo anteriormente discutido, es decir, aquel de los sistemas reactivos líquidos, es por lo tanto dramáticamente diferentes del campo de los poliuretanos termoplásticos, o TPU, donde el polioli e isocianato reaccionan en un extrusor, sin el uso de un agente de soplado, para dar productos no expandidos tales como glóbulos de elastómeros y resinas para recubrimientos y adhesivos. Los glóbulos de TPU se pueden extruir o moldear por inyección para obtener el producto final, que es por lo tanto no un producto espumado per se y requiere procesamiento adicional en la presencia de un agente de soplado para suministrar un producto espumado.

Las microesferas expandibles son conocidas y han estado comercialmente disponibles durante al menos 30 años, ellas consisten esencialmente de cápsulas de material termoplástico, con un agente de expansión allí, tal como por ejemplo un hidrocarburo (por ejemplo isobutano líquido). Si se lleva a una temperatura suficientemente alta, las paredes termoplásticas de la microesfera se vuelven plásticas y el agente de expansión se evapora como incrementando así el volumen de las microesferas. Un ejemplo de una patente que se relaciona con la

producción de microesferas es la US-A-4108806; un ejemplo de un producto comercialmente disponible es aquel conocido como EXPANCEL (marca registrada por Akzo Nobel), cuya descripción detallada se puede encontrar en el sitio web correspondiente [www.expancel.com](http://www.expancel.com). En la presente solicitud se hace referencia solamente a microesferas expandibles.

El uso de microesferas expandibles con sistemas de poliuretano reactivos líquidos con el fin de reducir la densidad del producto terminado, es conocido.

La US-A-5685785 (Tecnologías de Uretano) se relacionan con un método de expandir composiciones poliméricas reactivas seleccionadas de poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos, polivinil cloruros y otros, en donde (en los ejemplos de poliuretano) aproximadamente 5% en peso sobre el poliol de microesferas expandibles se utiliza con el fin de obtener, a una temperatura de entre 80 y 130°C, un producto que tiene una buena piel integral. De acuerdo con la enseñanza de este documento, el uso de agentes de soplado volátiles genera varios inconvenientes y el uso de agua como agente de soplado se debe evitar (col4); de acuerdo con esto los agentes de soplado son reemplazados por microesferas para dar productos expandidos. La densidad mínima obtenible (Ejemplo 20) fue de 0.39 g/ml para el producto moldeado (una rueda) y 0.24 g/ml para la espuma libre de elevación, es decir, para el producto espumado obtenido al verter la muestra de reacción en una copa.

La EP-A-1057841 describe un sistema de poliuretano para producir almohadillas de pulido para pulir dispositivos semiconductores. En este sistema tanto las microesferas expandidas como expandibles se pueden utilizar con una pequeña cantidad de agua como agente de soplado adicional. El sistema comprende un

compuesto de polímero de diamina para reaccionar con un prepólimero TDI. El documento no menciona nada acerca de la densidad del producto final, que requiere celdas abiertas donde la pasta de pulido es guardada durante el pulido de la galleta de silicio.

EP-A-1308396 enseña el uso de microesferas expandibles como el único agente de expansión en las composiciones de poliuretano para los elementos de sellado para gorros metálicos. Se menciona una densidad de 0.80 (libre de elevación página 11).

Técnicas alternativas a aquellas descritas anteriormente se han propuesto con el fin de obtener productos de espuma que tengan densidades de aproximadamente  $0.30 \text{ g/cm}^3$ . Por ejemplo, la US 2003/0015815 (Huntsman International) propone el uso de esferas de poliuretano termoplástico (TPU) con la inyección de gas utilizando contra presión.

La EP-A-1233037 (Huntsman International) describe una composición de glóbulo de TPU donde los glóbulos termoplásticos son primero mezclados con un agente de unión y con microesferas expandibles (opcionalmente se puede agregar un agente de expansión); después del moldeo por inyección se obtiene un producto expandido. La densidad mínima obtenida es de  $0.35 \text{ g/ml}$ .

La US-B-6758443 (BASF) suministra el uso de PTFE con el fin de mejorar las características físicas de la espuma final, la cual, en el producto moldeado, puede ser tan poco como  $0.31 \text{ g/cm}^3$ .

La técnica anteriormente mencionada tiene varios inconvenientes.

Los poliuretanos termoplásticos no son adecuados para obtener productos expandidos con densidad de menos de 0.30 g/ml y requieren máquinas de inyección costosas.

Los sistemas a reactivos líquidos conocidos no son adecuados para suministrar productos de calzado expandidos con una densidad de producto de menos de 0.30, o una densidad libre de elevación de menos de 0.18, sin perder las características físicas y mecánicas requeridas, por ejemplo, buena piel, flexibilidad, resistencia al desgaste, elongación, desgarramiento de división, resistencia a la tensión y elasticidad que son críticos para las suelas, intersuelas y productos de calzado en general. En otras palabras, no existen enseñanzas en la técnica anterior de cómo elaborar un producto de calzado con muy baja densidad (es decir gravedad específica de menos de 0.30-0.28 g/ml para el producto moldeado) y buenas características.

#### **Resumen de la Invención**

Por esta razón, ha surgido la necesidad de suministrar un sistema y un proceso para la producción de productos de calzado espumado de baja densidad con buenas características físicas. El objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriores discutidos y suministrar un sistema reactivo de poliuretano que pueda dar productos moldeados espumados que tengan densidad de menos de 0.30 g/cm<sup>3</sup> con buena piel integral y buenas características de producto de espuma.

Este objeto se logra por medio de la presente invención, que relaciona a un sistema reactivo de poliuretano que comprende al menos un poliol a ser reaccionado con al menos un isocianato, generalmente en la forma de prepólimero, agua, aditivos que incluyen catalizador y microesferas expandibles, caracterizado por que la cantidad de las microesferas expandibles están en el rango de 1.0% a 30% en peso sobre el peso de dicho poliol y los aditivos y la cantidad de agua está en el rango de 0.5% a 3.75% en peso sobre el peso de dicho poliol y aditivos.

Preferiblemente, el rango de la microesfera expandible es 1.5% a 20% y más preferiblemente entre 2.0% a 10%; el rango de la cantidad de agua es preferiblemente 0.75% a 3.5% y más preferiblemente 1.0% a 2.5%.

La invención además se relaciona con un proceso para la producción de productos de catzado espumado con piel integral a través de la reacción de un sistema de poliuretano líquido que comprende al menos un poliol, aditivos de reacción, al menos un propólimero de isocianato, microesferas expandibles y al menos un agente de expansión, caracterizado por que dicha reacción se lleva a cabo utilizando:

- una cantidad de microesferas expandibles que está en el rango de 1.0 a 30.0% en peso sobre el peso de dicho poliol incluyendo aditivos; en combinación con
- una cantidad de agente de expansión que está en el rango de 0.50% a 3.50% en peso sobre el peso de dicho poliol que incluye aditivos,

-con el fin de suministrar una estructura espumada que tenga una densidad libre de elevación en el rango de 0.05 a 0.22 g/ml;

La etapa de expansión de los polímeros mezclados, se lleva a cabo a una temperatura suficiente par generar la expansión de dichas microesferas durante dicha etapa de expansión.

De acuerdo a un aspecto preferido de la invención, el agente de expansión es agua. La cantidad de agua está preferiblemente en el rango de 0.75% a 3.0% y más preferiblemente de 1.0% a 2.5% en peso sobre el peso de dicho polioli, incluyendo aditivos.

Un objeto adicional de la invención es un producto de calzado de poliuretano expandido que tiene una piel integral obtenible por el método anteriormente descrito, caracterizado por tener una densidad libre de elevación en el rango de 0.05 a 0.22 g/ml y/o una densidad de producto moldeado de 0.10 a 0.28 g/ml.

La invención tiene ventajas dramáticas con respecto a la técnica conocida.

De hecho, se encontró de manera sorpresiva que el uso de microesferas permite un incremento significativo en la cantidad del agente de expansión normalmente utilizado, con el fin de obtener un producto moldeado final que tenga una piel integral y una densidad de menos de 0.30, en particular 0.20 o aún 0.16 y tan baja como 0.10 g/ml. Más aun, los productos de acuerdo con la invención mostraron que se suministran con propiedades mecánicas comparables con las características de los productos de calzado conocidos que tienen densidades de alrededor de 0.30 y productos que tienen aún densidades superiores.

Al reducir tan dramáticamente la gravedad específica de una suela o un productote calzado de intersuela sin reducir las características mecánicas del producto es posible obtener zapatos y sandalias muy ligeras y aún con los parámetros técnicos referidos a dichos productos.

El hecho de que tales densidades se puedan obtener utilizando los sistemas de poliolfisocianato tradicionales y, por encima de todo, es particularmente ventajosa utilizando las plantas tradicionales.

En otras palabras, las bajas densidades de acuerdo con la presente invención se logran sin tener que modificar las plantas de moldeo ya en uso y sin tener que reemplazarlas con más costosas tales como el nuevo sistema CO<sub>2</sub> de Bayer.

Como se mencionó anteriormente, a pesar de la densidad reducida, los productos espumados tales como las horas y otros componentes para la elaboración de calzado así obtenido no muestran sustancialmente ningún encogimiento y tienen excelente piel y características fisicomecánicas (por ejemplo resistencia al desgaste, número de dobleces, elongación y similares) requeridas para su uso. Además, los productos de baja densidad de acuerdo con la invención tienen muy buena resistencia a la hidrólisis, es decir, sus características mecánicas permanecen sustancialmente inalteradas aún luego de la hidrólisis (es decir tratamiento con agua).

### **Breve descripción de los Dibujos**

La Figura 1 es una representación gráfica de los rangos de las cantidades de microesferas y agentes de expansión (agua) que se pueden utilizar de acuerdo con la invención y de las densidades libres de elevación resultantes que se pueden alcanzar.

La Figura 2 muestra cuatro fotografías de puntos correspondientes sobre la superficie de una intersuela tradicional y de una intersuela de acuerdo con la invención.

### **Descripción de las modalidades preferidas de la invención**

Como se mencionó anteriormente, la formulación de acuerdo con la invención suministra el uso de microesferas expandibles en un sistema de polioli/isocianato con el fin de sostener la estructura espumada que se forma mediante un exceso de agente de espumado y evitar que la estructura espumada colapse antes de la polimerización. Para este propósito, las microesferas expandibles son expandidas al menos en parte durante la etapa de expansión del poliuretano.

Los polioles adecuados son, por ejemplo, resinas "adípicas" de poliéster lineal y ramificado, resinas dicarboxílicas y resinas poliméricas con pesos moleculares en el rango de 1500 a 3000.

La funcionalidad del polioli preferiblemente está en el rango de 2.0 a 2.3.

Los isocianatos adecuados son isocianatos basados en MDI en forma de prepolímero es decir, los productos lineales y ramificados derivados del MDI. Preferiblemente el así llamado MDI "grado puro" (33.5% NCO) o el MDI "grado modificado" (aproximadamente 29% NCO) se utiliza. Los prepolímeros de isocianato MDI ramificados son preferidos en razón a que ellos dan los mejores resultados. El porcentaje NCO del prepolímero isocianato está en el rango de 16% a 34% y la funcionalidad está en el rango de 2.0 a 2.05, preferiblemente de 2.02-2.04.

La proporción de polímero de isocianato a polioli (en peso) está en el rango de 160/100 a 90/100.

Los catalizadores normalmente utilizados y los aditivos también están presentes. Más particularmente, la composición incluirá típicamente agentes de expansión de cadena tales como MEG, butanodiol y similares, y los aditivos necesarios incluyen catalizadores conocidos tales como Catalizador de Retrazo Amino (Dabco), tensoactivos, agentes activos de superficie y emulsificadores, reguladores de celda, abridores de celda, agentes de expansión, trietanolamina. La cantidad de catalizador de Amino va preferiblemente en 0.25% a 2.0% (p/p sobre polioli + aditivos).

La cantidad de microesferas expandibles presentes en la composición de acuerdo con la presente invención está en el rango de 1.0% a 30.0% en peso sobre el peso del polioli, preferiblemente en el rango de 1.5% a 20.0% más preferiblemente de 2.0% a 10.0%, en peso sobre el peso del polioli.

Los agentes de expansión utilizados se seleccionan de agua, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos halogenados tales como CFC, HFC, HCFC, 1,1,1,2-tetrafluoretano, y los sustitutos comercialmente disponibles de hidrocarburos halogenados, tales como ciclopentano, FORANE® y similares.

Preferiblemente, el agente de expansión es agua.

Ha sido sorprendente encontrar que, cuando se agregan microesferas a la formulación de poliuretano conocida en las cantidades mencionadas, antes de su expansión, es posible incrementar significativamente la cantidad del agente de expansión utilizado sin el colapso de la espuma como ocurriría en la ausencia de las microesferas o en la presencia de una cantidad demasiado pequeña de microesferas. En la práctica, se ha observado que es posible de utilizar una cantidad de agente de expansión que es hasta 8.0 veces la cantidad normalmente utilizada con el fin de obtener una espuma de polímero de poliuretano de tales sistemas de poliol-isocianato. Usualmente, la cantidad de agua utilizada en un sistema de poliuretano estándar para calzado es 0.3% aún máximo de 1.2% (p/p sobre el poliol y aditivos).

La cantidad de agua agregada y el agente de Expansión está en el rango de 0.5% a 3.5%, preferiblemente de 0.75% a 3.0% y más preferiblemente de 1.0% a 2.5% en peso sobre el peso de poliol y los aditivos, de acuerdo con la topología del producto. Por vía de ejemplo, para la producción de una intersuela de acuerdo con la presente invención, una cantidad de agua igual a 1.5% se puede utilizar, comparado con el 0.8% tradicional utilizado como cantidad máxima posible para evitar el colapso de la espuma; para la producción de suelas para zapatos o

suelas de desempeño para pantuflas, la cantidad máxima utilizable de agua se incrementa de 0.3% -0.6% a 1.25%-3.50% en peso.

La Figura 1 muestra la interrelación entre la cantidad de microesferas y la cantidad de agua (como porcentaje p/p del poliol + aditivos) agregado al sistema de poliuretano. Se puede ver que para cantidades más pequeñas la proporción de microesferas/agua es 2/1 y que esta proporción se incrementa con el incremento de la cantidad de agua utilizada en el sistema a una proporción de casi 10/1 para cantidades superiores de agua (es decir la cantidad de agua es 0.5 a 0.1 la cantidad de las microesferas). La proporción máxima es dos partes de microesferas por una parte de agua (% p/p sobre el poliol y aditivos).

En la Figura 1 se muestran tres rangos trabajables: A, B, y C. La gráfica de la Figura 1 también muestra el rango de densidad de libre elevación obtenible en cada uno de los rangos trabajables.

En el rango más amplio, por ejemplo C, la cantidad de microesferas en el rango de 1.0% a 30.0% la cantidad de agua en el rango de 0.50% a 3.5%. Para este rango las densidades libres de elevación de 0.22 a 0.05 g/ml se pueden obtener. Se debe notar que la representación gráfica de los valores de la densidad en la Figura 1 es ilustrativa y no se debe leer como una correlación directa de los valores de densidad con los otros puntos. En otras palabras, la densidad mayor de los productos espumados es obtenible con cantidades inferiores de de agua y microesferas, y vice versa: una densidad libre de elevación de 0.05 g/ml es obtenible con 30% de microesferas y 3.5% de agua, mientras que 2% de las microesferas y 1% de agua dan una densidad superior. En el rango preferido de B, la cantidad de microesferas está en el rango de 1.5% a 20.0% y la cantidad de

agua está en el rango de 0.75% a 3.0%. Para este rango se pueden obtener densidades libres de elevación de 0.15 a 0.08 g/ml. En un rango más preferido de A, la cantidad de microesferas está en el rango de 2.0% a 10.0% y la cantidad de agua está en el rango de 1.0% a 2.5%. Para este rango se pueden obtener densidades libres de elevación de 0.13 a 0.07 g/ml. La temperatura de la mezcla durante la fracción de la mezcla de prepolímero de polioli/isocianato debe ser suficientemente alta para causar la expansión de las microesferas o, *viceversa*, son utilizadas microesferas con temperaturas de expansión que corresponden a aquellas que desarrollan durante la reacción entre el polioli y el prepolímero.

Preferiblemente, la temperatura se alcanza en corto tiempo, entre 1 a 80 segundos, y más preferiblemente entre 1 y 35 segundos, y sin embargo en tales tiempos para expandir las microesferas antes de que la estructura de espuma colapse en razón del exceso de agente de expansión. En otras palabras, las microesferas son utilizadas como soporte para la estructura espumada o bajo espumación, para compensar el exceso de agente de expansión utilizado, y debe al menos parcialmente expandirse durante la etapa de expansión, es decir, durante la espumación de la mezcla de polímero (prepolímero de polioli e isocianato). Preferiblemente, las microesferas se expanden sustancialmente simultáneamente a la espumación de la mezcla del terpolímero de polioli e isocianato, para suministrar un soporte para la estructura espumada de polímero, que de otra manera colapsaría, la espumación causada por el agente de soplado puede continuar después determinar la expansión de las microesferas. El uso de microesferas expandibles en un sistema de prepolímero de polioli/isocianato con el fin de estabilizar la estructura de la espuma de la presencia de exceso de agentes de expansión es, de esta manera un objeto adicional de la invención. La invención

se describirá ahora con mayor detalle con referencia a los métodos de proceso siguientes, dados por vía de ejemplos no limitantes.

Se han llevado a cabo varios ensayos para diferentes aplicaciones de campo tales como: sandalias, suelas, intersuelas, mediante fundido o moldeo por inyección directa.

El producto moldeado espumado con una densidad de menos de o igual a  $0.20 \text{ g/cm}^3$  se ha obtenido al utilizar un sistema de poliuretano tradicional como una base en la cual, mediante el moldeo tradicional puede dar productos con densidades de  $0.30 \text{ g/cm}^3$  hacia arriba. A esta formulación las microesferas del sistema Expancel® (Akzo Nobel); fueron agregadas junto con una cantidad en exceso de agente de expansión ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), es decir hasta una cantidad que puede ser 8 veces mayor que la estándar. Se ha descubierto que las reducciones de densidad dramáticas son solamente obtenidas al combinar el curso de microesferas expandibles con cantidades de  $\text{H}_2\text{O}$  mayores que aquellas utilizadas de acuerdo con la técnica anterior.

La densidad libre de elevación alcanzada de acuerdo con la invención está en el rango de  $0.05$  a  $0.22 \text{ g/cm}^3$ , valores que fueron impensables e inaplicables hasta ahora.

En los sistemas conocidos no se utilizaron microesferas o solamente microesferas o microesferas con cantidad suficiente de agente de expansión (por ejemplo agua). Con estos parámetros, el uso excesivo de  $\text{H}_2\text{O}$  y otros agentes de expansión que incluyen las microesferas, originan la irrupción de la espuma en la etapa de reacción, evitando así una cantidad suficiente de piel así formada y el

sistema a ser utilizado. El sistema de la invención trabaja perfectamente con diferentes tipos de microesferas. Durante la reacción, la "explosión" de microesferas ocurre a una temperatura de iniciación relativamente baja y continua durante parte de la etapa de expansión del sistema mezclado. Preferiblemente, la última parte de la etapa de expansión se lleva a cabo principalmente mediante el agente de soplado, como se puede ver visualmente por medio de una tasa de expansión más baja de la estructura espumada. Las velocidades de expansión inferiores resultan en un control mejor de la expansión de la espuma y en la posibilidad de tener la espuma alcanzando todas las áreas del molde, es decir, de producir una pieza de moldeo completa sin perder porciones. Esta característica, es decir la capacidad de control de la etapa de expansión, es muy importante para los productos de moldeo que tienen una forma compleja, un ejemplo de productos con forma compleja son las intersuelas para zapatos deportivos, que a menudo comprenden una pluralidad de bolsas de aire o insertos similares que deben ser encapsulados con la matriz de poliuretano de la intersuela.

La temperatura máxima que se puede alcanzar durante la reacción de la espuma depende del porcentaje del extendedor de cadena utilizado y la ramificación del índice NCO libre del prepolímero. Los mejores resultados de estabilidad de dimensión se obtienen con tiempos de "explosión" de microesfera más cortos (hasta de 35 segundos), tal tiempo se controla mediante catalizadores de amina tradicionales, cuyas cantidades se incrementan con una reducción del NCO libre y la ramificación del prepolímero utilizado.

Preferiblemente, en el rango dado para las microesferas como un porcentaje sobre la cantidad de poliol, la cantidad de las microesferas utilizadas será mayor cuando una cantidad mayor de prepolímero NCO se utilice con la misma cantidad de poliol

en razón de un índice diferente NCO. Como una regla del pulgar, 1% en peso de las microesferas, sobre el peso del poliol, se agrega a la cantidad de partida para cada 50 partes en peso de isocianato que exceda una proporción 100/100 de isocianato/poliol.

Adicionalmente, en la presencia de los prepolímeros lineales, la cantidad de las microesferas (para el mismo tipo de microesfera) también se debe incrementar con el fin de estabilizar mejor la espuma. Con los prepolímeros lineales, la reacción no alcanza la temperatura óptima de 120-122 °C sino simplemente 110-115°C, el límite mínimo de temperatura para la explosión adecuada de las microesferas y la estabilidad de la espuma.

En la preparación de los materiales, los mejores resultados se obtienen al mezclar primero las microesferas con el compuesto que contiene el extendedor de cadena (por ejemplo MEG) y todos los otros aditivos necesarios para la espumación del poliuretano (catalizadores, tensoactivos, agentes activos de superficie y emulsificadores, abridores de celda, agentes de expansión y reguladores de celda) y al mezclar subsecuentemente este compuesto con el poliol: la temperatura del poliol no debe exceder 55-60 °C. Si el compuesto con la microesfera se mezcla en un poliol a una temperatura mayor, las características de las microesferas podrían estar comprometidas en razón a que ellas son llevadas demasiado cerca de su temperatura de "explosión", que debe ocurrir durante la etapa de expansión, solamente.

La etapa de moldeo se lleva a cabo al utilizar cualquier tipo de plantas tradicionales existentes sin que tengan que ser hechas ningunas modificaciones. Los aditivos, microesferas y agua se agregan al poliol, el poliol agregado y el

prepolímero de isocianato son alimentados a una cabeza de mezclado conocida y fundidas o inyectadas en un molde.

Al mantener la temperatura del molde inferior a 55-60 °C se obtienen buenos tiempos de terminado y desmoldeo para las suelas.

La temperatura de los materiales en la planta se ajusta para los materiales estándar, es decir, con una temperatura de poliol de alrededor de 40 – 50 °C y aquella de los isocianatos-prepolímeros alrededor de 35-40 °C.

El poliol incluyendo las microesferas, tienen la misma expectativa de vida en la planta como sin las microesferas y no muestran ningunos problemas de higroscopicidad diferentes de los materiales tradicionales. El poliol agregado se debe mantener agitado dentro de la planta, justo como los materiales tradicionales.

Dependiendo de los modelos de moldeo y de las formulaciones, los materiales exhiben una estabilidad entre 0.10 a 0.28 sin mostrar ningún encogimiento o colapso en la espuma mientras se mantienen las características físicas y mecánicas óptimas, que son consistentes y en línea con los materiales correspondientes comercialmente disponibles.

Los siguientes Ejemplos ilustran la producción de una suela para sandalias.

#### **Ejemplo 1 – Producción de suela para sandalia.**

550 gramos de resina de poliéster "adípica" con MW 2000 y número OH de 56 se mezclan con 200 g de resina de polímero con MW 2500 y número OH 60, 150 g

de una resina bicarboxilica con MW 2000 y número OH 60, 130 g de extendedor de cadena (monoetilenglicol), 11 g de titanolamina, 13 g de Catalizador de Retrazo de Amina (Dabco) cantidades menores de reguladores de celda y emulificadores 1% (10.5 g) microesferas expandibles y 0.69% (7.5) agua. Esta mezcla de poliol + aditivos y agua y las microesferas reaccionan con 1200 g de prepolimero basado en MDI con 23% de NCO y funcionalidad 2.03.

Después del moldeo libre de elevación se obtienen los siguientes valores (el tiempo cero es el inicio de la fundición): tiempo de crema: 7 segundos; tiempo de expansión de la microesfera: inicio a los 10 segundos, fin a los 18 segundos; fin del tiempo de elevación: 60 seg; temperatura inicial: 50°C; temperatura máxima: 110°C; densidad libre de elevación: 0.12 g/ml.

La misma composición en un molde dio: densidad 0.20 g/ml, tiempo de extracción 150-180 seg, dureza 70 Shore A.

La siguiente tabla muestra una comparación de los métodos conocidos y de la invención y de las características resultantes de los productos del Ejemplo 1.

Tabla 1.

Producción de suelas de zapato para sandalias de mujer.

| Método de la Técnica Anterior |  |  | Método de la Invención |           |                   |           |
|-------------------------------|--|--|------------------------|-----------|-------------------|-----------|
|                               |  |  | Isocianato             | Poliol    | Isocianato        | Poliol    |
| TEMPERATURA DE TRABAJO        |  |  | 35°C                   | 45°C      | 35°C              | 45°C      |
| PROPORCIÓN ISO / POLIOL       |  |  | 115                    | 100       | 120               | 100       |
| DUREZA                        |  |  | 70 SHORE A             |           | 70 SHORE A        |           |
| DENSIDAD LIBRE DE ELEVACIÓN   |  |  | 0,180 - 0,240 G/L      |           | 0,090 - 0,120 G/L |           |
| DENSIDAD DE MOLDEO            |  |  | 0,20 - 0,35 G/L        |           | 0,17 - 0,28 G/L   |           |
| TIEMPO DE DESMOLDEO           |  |  | 150-180 SEGUNDOS       |           | 150-180 SEGUNDOS  |           |
| ABRASIÓN                      |  |  | 180 mg                 | DIN 53516 | 100 mg            | DIN 53516 |
| ELONGACIÓN EN RUPTURA         |  |  | 240%                   |           | 236%              |           |
| ENCOGIMIENTO                  |  |  | < 0,5%                 |           | < 0,3%            |           |

### Ejemplo 2 – Producción de intersuelas para zapatos deportivos.

El sistema de poliuretano del Ejemplo 1 se utilizó, pero para una cantidad de microesferas de 8% y una cantidad de agua de 2.2%.

La densidad libre de elevación obtenida con esta formulación fue de 0.07 g/ml y, a pesar de la cantidad creciente de microesferas y agua, la reacción es suficientemente lenta para dar como resultado un llenado del molde controlado y homogéneo, sin espacios o "huecos con aire" (inclusión de aire) en el producto final.

La siguiente tabla muestra una comparación de los métodos conocidos y de la invención y las características resultantes de los productos del Ejemplo 2.

Tabla 2

Producción de intersuelas para zapatos deportivos.

| <u>Método de la Técnica Anterior</u> |                           |                       | <u>Método de la Invención</u> |                       |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| TEMPERATURA DE TRABAJO               | <u>Isocianato</u><br>35°C | <u>Poliol</u><br>45°C | <u>Isocianato</u><br>35°C     | <u>Poliol</u><br>45°C |
| PROPORCIÓN ISO / POLIOL              | 80                        | 100                   | 110                           | 100                   |
| DUREZA                               | 35 SHORE A                |                       | 35 SHORE A                    |                       |
| DENSIDAD LIBRE DE ELEVACIÓN          | 0,150 - 0,190 g/ml        |                       | 0,070 - 0,090 g/ml            |                       |
| DENSIDAD DE MOLDEO                   | 0,30 - 0,35 g/ml          |                       | 0,18 - 0,25 g/ml              |                       |
| TIEMPO DE DESMOLDEO                  | 240-300 SEGUNDOS          |                       | 240-300 SEGUNDOS              |                       |
| RASGADO DE DIVISIÓN                  | 2,8 Kg/cm                 |                       | 2,1 Kg/cm                     |                       |
| ELONGACIÓN EN RUPTURA                | 250 - 300 %               |                       | 250 - 300 %                   |                       |
| ENCOGIMIENTO                         | < 0,5%                    |                       | < 0,2%                        |                       |
| AJUSTE DE COMPRESIÓN                 | 15%                       |                       | 10 - 15 %                     |                       |

La Fig. 2 muestra cuatro fotomicrografías, con un agrandamiento de X 200, de dos puntos sobre la superficie de una intersuela hecha de acuerdo con la invención, comparada con los correspondientes puntos sobre la intersuela tradicional. Las fotografías en la columna a mano derecha se relacionan con una intersuela tradicional y muestran el borde trasero (borde trasero tradicional) y la planta del talón (planta del talón tradicional) obtenida utilizando una formulación conocida; aquellos en la columna a mano izquierda (borde trasero XP y planta de talón XP) se refieren a los puntos correspondientes en una intersuela obtenida utilizando una formulación de acuerdo con la invención. Se puede observar que el producto de espuma "XP" de acuerdo con la invención parece más homogéneo y con más celdas uniformes con respecto al producto tradicional.

Se ha observado adicionalmente que la adición de microesferas, además de las ventajas anteriormente discutidas de muy baja densidad, también da como resultado la resistencia incrementada del producto de espuma para la hidrólisis.

Tal resistencia se muestra en la siguiente tabla en relación con los ensayos llevados a cabo en las láminas de ensayo moldeadas de 5mm x 10 mm x 20mm moldeadas de un poliuretano flexible con un contenido MEG de alrededor 11-13% en peso sobre el poliol y Shore A igual a 27, producido de acuerdo con la invención, que contiene 3.1% de microesferas expandibles.

Los ensayos han sido llevados a cabo de acuerdo a los estándares UNI 6065/01 y UNI 4914/87.

La hidrólisis ha sido llevada a cabo mediante inmersión en agua destilada a una temperatura de 23°C durante 28 días (UNI 8313/93).

#### Tabla

| <u>Pre-hidrólisis</u>         | Piel+espuma | Solamente espuma |
|-------------------------------|-------------|------------------|
| Elongación en ruptura %       | 240         | 235              |
| Resistencia al rasgado (N/mm) | 7,60        | 7,28             |
| <u>Luego de hidrólisis</u>    |             |                  |
| Elongación en ruptura %       | 230         | 225              |
| Resistencia al rasgado (N/mm) | 7,30        | 7,00             |

El uso de las microesferas en los productos de espuma de poliuretano con el fin de incrementar su resistencia a la hidrólisis es por lo tanto un objeto adicional de la presente invención.

### **REIVINDICACIONES**

1. Un sistema reactivo de poliuretano líquido para la producción de productos de calzado con piel integral que comprende al menos un poliol a ser reaccionado con al menos un prepólimero de isocianato, y un agente de expansión, aditivos que incluyen catalizador y microesferas expandibles, caracterizado por que la cantidad de microesferas expandibles esta en el rango de 1.0% a 30% en peso sobre el peso de dicho poliol y los aditivos y la cantidad de agente de expansión esta en el rango de 0.5% a 3.5% en peso sobre el peso de dicho poliol y aditivos.
2. Un sistema de poliuretano de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicho agente de expansión es agua.
3. Un sistema de poliuretano de acuerdo a la reivindicación 2, la cantidad de las microesferas expandibles esta en el rango de 1.5% a 20% en peso sobre el peso de dicho poliol y los aditivos y la cantidad de agua esta en el rango de 0.75% a 3.0% en peso sobre el peso de dicho poliol y aditivos.
4. Un sistema de poliuretano de acuerdo a la reivindicación 2, en donde la cantidad de dichas microesferas expandibles esta en el rango de 2.0% a 10.0% en peso sobre el peso de dicho poliol y la cantidad de agua esta en el rango de 1.0% a 2.5% en peso del peso de dicho poliol y aditivos.

5. Un sistema de poliuretano de acuerdo a cualquier reivindicación previa, en donde, dicho prepolímero de isocianato es un prepolímero de isocianato basado en MDI.
6. Un sistema de poliuretano de acuerdo a cualquier reivindicación previa, en donde, la proporción microesferas/agua (w/w) esta en el rango de 2/1 a 30/3.5.
7. Un proceso para la producción de productos de calzado espumados con piel integral a través de la reacción de un sistema de poliuretano líquido que comprende al menos un poliol, aditivos de reacción, al menos un prepolímero de isocianato, microesferas expandibles y al menos un agente de expansión, caracterizado por que dicha reacción se lleva a cabo al utilizar:
  - una cantidad de microesferas expandibles que están en el rango de 1.0% a 30.0% en peso sobre el peso de dicho poliol incluyendo aditivos; en combinación con
  - una cantidad de agente de expansión que esta en el rango de 0.50% a 3.50% en peso sobre el peso de dicho poliol incluyendo aditivos,con el fin de suministrar una estructura espumada que tiene una densidad de libre elevación en el rango de 0.05 a 0.22 g/ml;  
la etapa de expansión del pre-polímero de poliol-isocianato mezclado, son llevadas a cabo a una temperatura suficiente para originar la expansión de dichas microesferas durante dicha etapa de expansión.
8. El proceso de acuerdo a la reivindicación 7, en donde dicho agente de expansión es agua.

9. El proceso de acuerdo a la reivindicación 8, en donde la cantidad de microesferas expandible esta en el rango de 1.5% a 20% en peso sobre el peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua esta en el rango de 0.75% a 3.0% en peso sobre el peso de dicho polioli y aditivos.
10. El proceso de acuerdo a la reivindicación 8, en donde la cantidad de microesferas expandibles esta en el rango de 2.0% a 10.0% en peso del peso de dicho polioli y aditivos y la cantidad de agua esta en el rango de 1.0% a 2.5% en peso sobre el peso de dicho polioli y aditivos.
11. El proceso de acuerdo a la reivindicaciones 7 a 10, en donde dicha temperatura de expansión de microesferas alcanza en hasta 35 segundos.
12. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 7 a 11, en donde la temperatura de expansión de dichas microesferas esta en el rango de 65°C a 125°C.
13. Un componente de calzado de poliuretano espumado obtenible con un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por tener una piel integral, una densidad libre de elevación en el rango de 0.05 a 0.22 g/ml y al comprender microesferas expandidas.
14. Un componente de calzado de poliuretano espumado obtenible con un proceso de acuerdo a cualquier reivindicación 7 a 12, caracterizado por tener una piel integral, densidad de moldeo de 0.10 a 0.28 y al comprender microesferas expandidas.

15. El uso de las microesferas expandibles en un sistema de poliol/isocianato reactivo líquido para estabilizar una estructura espumada durante la reacción del sistema en la presencia de exceso de agente de expansión.
16. El uso de las microesferas expandibles en un reactivo líquido un sistema poliol/isocianato con el fin de incrementar la resistencia a la hidrólisis de una estructura de espuma obtenida utilizando dicho sistema.

### **RESUMEN**

Productos espumados con densidades de elevación libre entre 0.05 y 0.22 se obtienen al hacer reaccionar al menos un poliol con al menos un prepolimero de isocianato-propileno en la presencia de una cantidad de microesferas expandibles en el rango de 1.0% a 30% en peso sobre el peso de dicho poliol y una cantidad de agente de expansión que va de 0.5 a 0.1 veces la cantidad de las microesferas y llevan a cabo la etapa de expansión del polímero a una temperatura que es suficiente para originar la expansión de las microesferas.

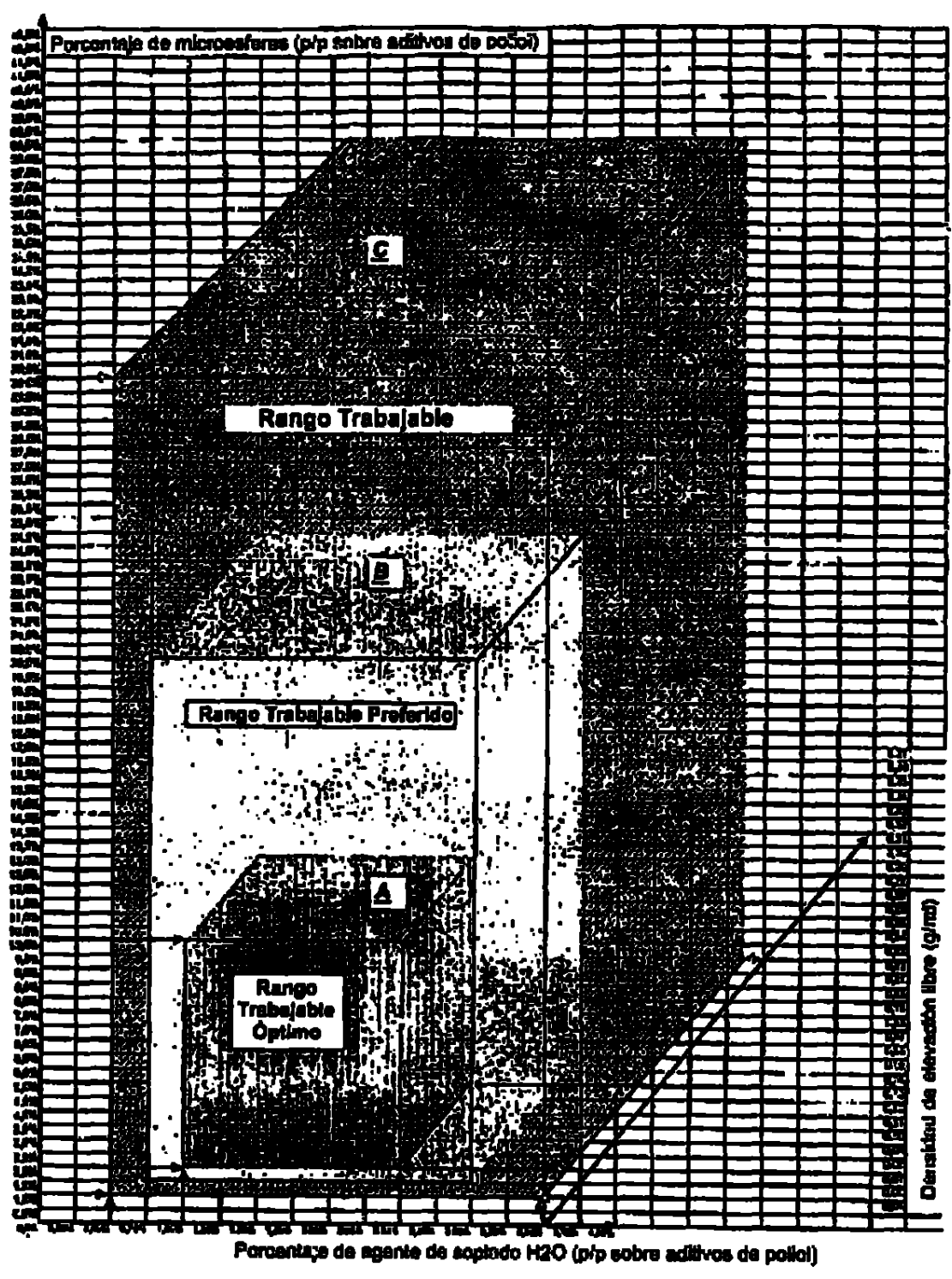
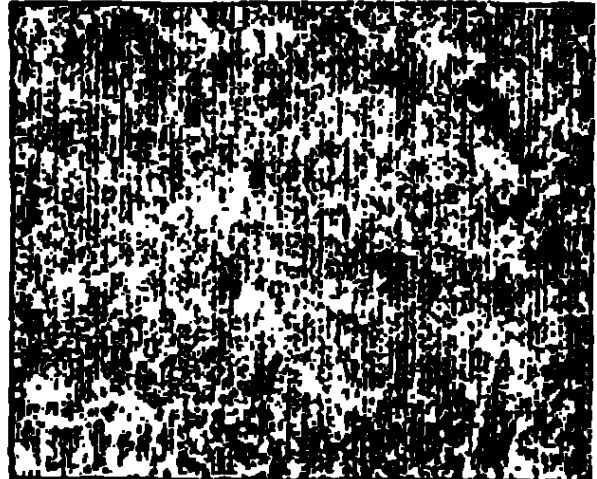


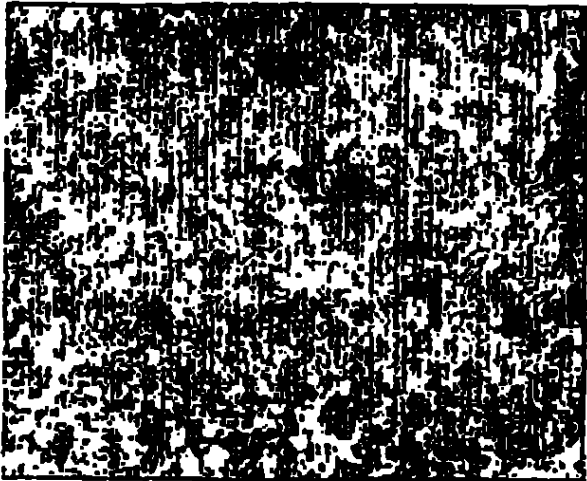
Fig. 1



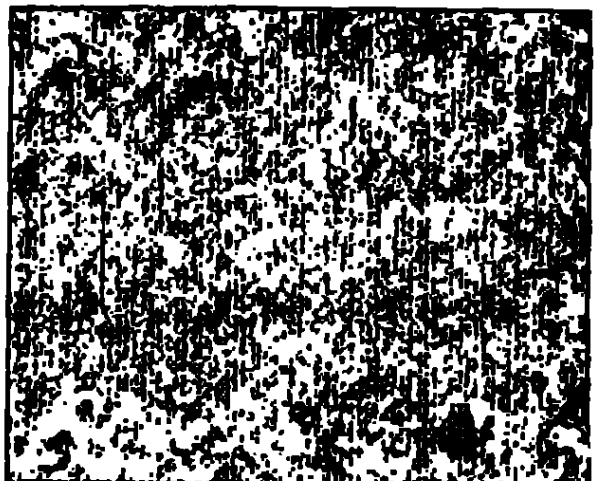
**BORDE TRASERO TRADICIONAL**



**BORDE TRASERO XP**



**PLANO DE TALÓN TRADICIONAL**



**PLANO DE TALÓN XP**

**Fig. 2**

Partially

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 13 and Rules 43 and 44)

|                                                           |                                                                                                                  |                                                                 |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Applicant's or agent's file reference<br><b>064931K79</b> | <b>FOR FURTHER ACTION</b><br><small>see Form PCT/ISA/220<br/>as well as, where applicable, Item 5 below.</small> |                                                                 |
| International application No.<br><b>PCT/IB2005/002158</b> | International filing date (day/month/year)<br><b>08/09/2005</b>                                                  | (Effective) Priority Date (day/month/year)<br><b>06/09/2004</b> |
| Applicant<br><b>STACEM S.R.L.</b>                         |                                                                                                                  |                                                                 |

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 13. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of the prior art document cited in this report.

1. Basis of the report
  - a. With regard to the language, the International search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 

☐ The International search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 22.1(b)).
  - b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. 1.
2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).
3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box III).
4. With regard to the title,
 

☐ The text is approved as submitted by the applicant.  
☒ The text has been established by this Authority to read as follows:  
**LOW DENSITY POLYURETHANE INTEGRAL SKIN FOAM SYSTEM PREPARED USING EXPANDABLE MICROSPHERE AND WATER AS COBLOWING AGENT**
5. With regard to the abstract,
 

☒ The text is approved as submitted by the applicant.  
☐ The text has been established, according to Rule 35.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit amendments to this Authority.
6. With regard to the drawings,
  - a. The figure of the drawings is to be published with the abstract as Figure No. 1, 2

☒ as suggested by the applicant.  
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.  
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
  - b. ☐ None of the figures is to be published with the abstract.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/IB2005/002658A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C08J9/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Magnetic documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08J

Documentation searched other than magnetic documentation in the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of documents with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                       | Relevant to claim No |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| X          | US 5 260 343 A (HARRISON ET AL)<br>9 November 1993 (1993-11-09)<br>column 3, line 6 - column 3, line 11<br>column 7, line 5 - column 7, line 25<br>table 1<br>claims 1,3 | 1-16                 |
| X          | DE 102 48 877 A1 (BASF AG)<br>29 April 2004 (2004-04-29)<br>paragraphs '0007! - '0009!, '0012!,<br>'0013!, '0030!<br>tables 1,2<br>claims 1,4,5,7                        | 1-16                 |
| A          | AKZO NOBEL: "Expancel - the product"<br>EXPANCEL MICROSPHERES: AN INTRODUCTION,<br>1998, XP002324231<br>the whole document                                               | 1-16                 |

☐ Further documents are listed in the continuation of this C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document not published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"C" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date in priority date and not in contact with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2005

Date of mailing of the international search report

21/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 1  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-8040, Telex 31 851 epo nl  
Fax (+31-70) 340-8070

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/IB2005/002658

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date         |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|
| US 5260343                             | A                | 09-11-1993              | CA 2107416 A1 05-07-1994 |
|                                        |                  | GB 2273938 A            | 06-07-1994               |
| DE 10248877                            | A1               | 29-04-2004              | NONE                     |

|                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) N° de solicitud:</p> <p>22) Fecha de solicitud:</p> <p>(30) Prioridad    (31) No. Prioridad    (32) Fecha    (33) País</p> <p>2004/000486                      08/09/2004                      IT</p>                | <p>(51) Int. Ct.                      C08J 9/32</p> <p>(71) Solicitante(s)              ELACHEM S.R.L.</p> <p>(72) Inventor(es)                FEDERICO BRUSA<br/>Y OTROS</p> <p>(74) Apoderado:                EMILIO FERRERO</p> |
| <p>(55) Fecha Enje inicio fase nacional: 04/04/2007</p> <p>(58) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT</p> <p>Fecha de presentación de la solicitud: 08/09/2005</p> <p>No. de solicitud PC/TIB2005/002658</p> | <p>(87) Publicación Internacional</p> <p>Fecha: 16/03/2006</p> <p>N° publicación: WO 2006/077671 A1</p>                                                                                                                            |
| <p>(54) Título:    SISTEMA Y PROCESO DEL POLIURETANO PARA PRODUCIR PRODUCTOS DE CALZADO ESPUMADO DE BAJA DENSIDAD CON PIEL INTEGRAL.</p>                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                    |

**Reivindicaciones:**

1. Un sistema reactivo de poliuretano líquido para la producción de productos de calzado con piel integral que comprende al menos un poliol a ser reaccionado con al menos un prepólimero de isocianato, y un agente de expansión, aditivos que incluyen catalizador y microsferas expandibles, caracterizado por que la cantidad de microsferas expandibles está en el rango de 1.0% a 30% en peso sobre el peso de dicho poliol y los aditivos y la cantidad de agente de expansión está en el rango de 0.5% a 3.5% en peso sobre el peso de dicho poliol y aditivos.

2. Un sistema de poŕretano de acuerdo a la revalidación 1, en donde dicho agorito de expansión es agua.

3. Un sistema de polímero de acuerdo a la reivindicación 2, la cantidad de las microesferas expandidas esta en el rango de 1.5% a 20% en peso sobre el peso de dicho políol y los aditivos y la cantidad de agua esta en el rango de 0.75% a 1.0% en peso sobre el peso de dicho políol y aditivos.

4. Un sistema de polifurcación de acuerdo a la reivindicación 2, en donde la cantidad de dichas microesferas expandibles esta en el rango de 2.0% a 10.0% en peso sobre el peso de dicho polio y la cantidad de agua este en el rango de 1.0% a 2.5% en peso del peso de dicho polio y aditivos.

5. Un sistema de poluretano de acuerdo a cualquier reivindicación previa, en donde, dicho prepolimero de isocianato es un prepolimero de isocianato basado en MDI.



## Fig. 1

| Expediente No |                            | 07033825       | No de Folio |
|---------------|----------------------------|----------------|-------------|
| Item          |                            | No de unidades | ✓           |
| 1             | CD                         |                |             |
| 2             | DVD                        |                |             |
| 3             | REVISTA                    |                |             |
| 4             | LIBRO                      |                |             |
| 5             | PERIODICO                  |                |             |
| 6             | DISQUETES                  |                |             |
| 7             | SOBRE DE MANILA            |                |             |
| 8             | SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA  | 20             |             |
| 9             | SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO | 1              |             |
| 10            | OTROS:                     |                |             |

Observaciones: Sobre con Arte final

58

59

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 050178039 2

REGION OFICIAL DE CAJA : 07 - 24.401  
FECHA : MARZO 24 DE 2007

RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO  
RECIBI DE PAGOS DE TRAMITES DE PATENTE DE INVENTO

CONSIGNACION

| DEPOSITANTE      | TIPO PAGO    | CONCEPTO      | CUENTA      | No. PAGOS | FECHA PAGO | Vr. PAGO      |
|------------------|--------------|---------------|-------------|-----------|------------|---------------|
| CAJALIER ABONADO | CONSIGNACION | SALDO POPULAR | 050-00110-6 | 5887344   | 24/03/2007 | 20,043,000.00 |

CONCEPTO

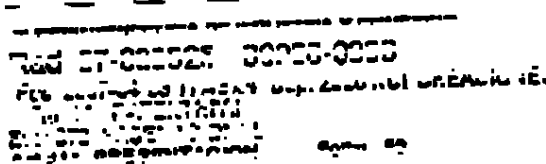
| CANT. REPARTICION | CONCEPTO                               | TOTAL CONCEPTO |
|-------------------|----------------------------------------|----------------|
| 50005-01-01       | TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENTO | 492,340.00     |
|                   | TOTAL :                                | 492,340.00     |

CON: CUATROCIENTOS NOVENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

WLO 15832 841 001 0



**Industria y Comercio**  
**UPERINTENDENCIA**

### REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Carlos M. Neiva Cortes  
Firma Responsable

Fecha \_\_\_\_\_

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10  
Commutador: 3 82 08 40  
Fax: 350 52 20  
E-mail: [info@sic.gov.co](mailto:info@sic.gov.co)  
[www.sic.gov.co](http://www.sic.gov.co)  
Bogotá, D.C., Colombia

**REPUBLICA DE COLOMBIA**  
**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

61

Bogotá,  
2020

Doctor(a)  
FERRERO EMILIO

|            |                            |                   |
|------------|----------------------------|-------------------|
| REFERENCIA | Radicación No.             | 7 33825           |
|            | Solicitud internacional    | PCT/IN2005/002658 |
|            | Fecha inicio fase nacional | 08/04/2007        |
|            | Trámite                    | 11                |
|            | Evonto                     | 378               |
|            | Actuación                  | 430               |
|            | Oficio No.                 | 5044              |

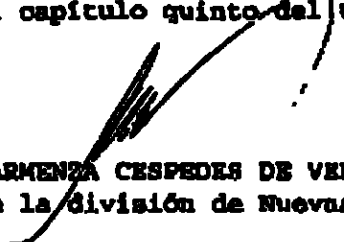
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 19 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

  
ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL  
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 04 Mayo 2007  
adpall

20