

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 28986 B1** (51) Cl. internationale : **C08J 9/32**  
(43) Date de publication : **01.11.2007**

---

(21) N° Dépôt : **29795**

(22) Date de Dépôt : **03.04.2007**

(30) Données de Priorité : **08.09.2004 IT 2004/000486**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/IB2005/002658 08.09.2005**

(71) Demandeur(s) : **ELACHEM S.R.L., LARGO ISABELLA D'ARAGONA, 4 I-20122 MILAN (IT)**

(72) Inventeur(s) : **BRUSA, Federico ; BRAMBILLASCA, Davide**

(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

---

(54) Titre : **SYSTEME DE MOUSSE A PEAU INTEGREE EN POLYURETHANE FAIBLE DENSITE PREPARE AU MOYEN DE MICROSPHERES EXPANSIBLES ET D'EAU COMME AGENT DE CO-SOUFFLAGE**

(57) Abrégé : La présente invention concerne des produits mousses présentant des densités en expansion libre allant de 0,05 à 0,22. Ces produits sont obtenus en mettant en réaction au moins un polyol avec au moins un prépolymère isocyanate, en présence d'une quantité de microsphères expansibles qui va de 1,0 % à 30 % en poids, sur la base du poids dudit polyol, et d'une quantité d'agent d'expansion qui va de 0,5 à 0,1 fois la quantité de microsphères, puis en mettant en oeuvre une étape d'expansion polymère à une température qui est suffisante pour provoquer l'expansion des microsphères.

## ABREGE

La présente invention concerne des produits mousses présentant des densités en expansion libre allant de 0,05 à 0,22. Ces produits sont obtenus en mettant  
5 en réaction au moins un polyol avec au moins un prépolymère isocyanate, en présence d'une quantité de microsphères expansibles qui va de 1,0 % à 30 % en poids, sur la base du poids dudit polyol, et d'une quantité d'agent d'expansion qui va de 0,5 à 0,1 fois la quantité de microsphères, puis en  
10 mettant en oeuvre une étape d'expansion polymère à une température qui est suffisante pour provoquer l'expansion des microsphères.



**SYSTEME DE MOUSSE A PEAU INTEGREE EN POLYURETHANE FAIBLE  
DENSITE PREPARE AU MOYEN DE MICROSPHERES EXPANSIBLES ET  
D'EAU COMME AGENT DE CO-SOUFFLAGE**

5 *Contexte de l'invention*

L'objet de la présente invention est un système de polyuréthane et un procédé pour la production de produits de chaussures de faible densité à écumé avec une peau intégrée. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un système de liquide fluide de polyuréthane, comportant le prépolymère d'isocyanate, le polyol, des additifs, un agent d'expansion et des microsphères extensibles, à un  
10 procédé pour la production de produits mousses de très faible densité à partir de certains systèmes, par la réaction du polyol et l'isocyanate et aux produits mousse de chaussures ainsi obtenu. Les produits sont obtenus par le coulage ou moulage par injection d'un mélange des composants du système dans un  
15 moule où la réaction se produit. Les produits spécifiques sont les produits flexibles expansés, tels que les semelles intercalaires et les semelles de chaussure.

*Etat de l'art antérieur.*

Les systèmes, les procédés et les produits de l'invention du polyuréthane  
20 impliquent la réaction connue des composants du système dans un moule pour obtenir un produit mousse ayant une peau intégrée avec le produit. Selon une technique connue, des quantités prédéterminées des deux composants (polyol + additifs et prépolymère d'isocyanate) sont alimentées à un dispositif de mélange d'une machine de moulage. Après le mélange, les composants sont  
25 alimentés à un moule où la réaction de polymérisation se produit ; ceci est fait par le coulage ou le moulage par injection (par exemple. RIM). Pendant la réaction, l'agent d'expansion augmente et mousse le mélange de polymère tandis que ce dernier est encore visqueux ; la mousse devient finalement un gel et atteint alors une consistance favorable au démoulage.

30 Ces systèmes, à savoir l'ensemble des pièces qui se composent du polyol + les

additifs et le prépolymère d'isocyanate, sont disponibles sur le marché (désignés par le nom de "systèmes de polyuréthane") et commercialisés entre autres par BASF, Dow, Coim, Hantsman, Dong Sung et par beaucoup d'autres producteurs.

5 Le domaine présenté ci-dessus, à savoir celui des systèmes réactifs liquides, est donc nettement différent du domaine des polyuréthanes thermoplastiques, ou TPU, où le polyol et l'isocyanate réagissent dans une extrudeuse, sans l'utilisation d'un agent d'expansion, afin de donner des produits non augmentés tels que les granules des élastomères et les résines pour enduits et les  
10 adhésifs. Les granules de TPU peuvent être extrudés ou moulés par injection pour l'obtention du produit final, qui n'est ainsi pas un produit intrinsèquement mousse et exige un traitement supplémentaire à l'aide d'un agent d'expansion pour fournir un produit mousse.

Les microsphères extensibles sont connues et sont disponibles sur le marché  
15 depuis au moins trente ans ; elles se composent essentiellement des capsules thermoplastiques, avec un agent d'expansion à l'intérieur, tel que l'hydrocarbure (par exemple isobutane liquide). Si les parois thermoplastiques des microsphères sont amenées à une température suffisamment élevée, elles deviennent plastiques et l'agent d'extension s'évapore. Ainsi le volume des  
20 microsphères augmente. Un exemple d'un brevet concernant la production des microsphères est US-A-4108806 ; un exemple d'un produit disponible sur le marché sous le nom de EXPANCEL (marque déposée de Akzo Nobel), dont une description détaillée est disponible sur le site Web [www.expancel.com](http://www.expancel.com). Dans la présente demande, référence est seulement faite aux microsphères  
25 extensibles.

L'usage des microsphères extensibles avec les systèmes réactifs liquides de polyuréthane, afin de réduire la densité du produit fini, est connu.

US-A-5665785 (technologies d'uréthane) se rapporte à une méthode  
30 d'augmentation des composantes polymères réactives choisies parmi des polyuréthanes, polyester, poly(méth)acrylates, chlorures de polyvinyll et d'autres composantes, dont approximativement 5% du poids des microsphères extensibles, hors polyol, (par exemple dans le cas du polyuréthane), sont utilisés afin d'obtenir, à une température entre 80 et 130°C, un produit ayant une

bonne peau intégrée. Selon les enseignements du présent document, l'utilisation des agents d'expansion volatiles a plusieurs inconvénients et l'utilisation de l'eau en tant qu'agent d'expansion devrait être évitée (col.4) ; Par conséquent, les agents d'expansion sont remplacés par des microsphères pour  
5 donner des produits augmentés. La densité minimum disponible (exemple 20) était 0,39 g/ml pour le produit moulé (un pneu) et 0,24 g/ml pour la mousse flexible libre, c.-à-d. pour le produit mousse obtenu en versant le mélange en réaction dans une tasse.

EP-A-1057841 dévoile un système de polyuréthane pour produire des  
10 garnitures de polissage pour des dispositifs semi-conducteurs de polissage. Dans ce système, les microsphères augmentées et extensibles peuvent tous les deux être utilisées avec une petite quantité d'eau en tant qu'agent d'expansion additionnel. Le système comporte un composant de polymère de diamine à mettre en réaction avec un prépolymère de TDI. Le document est  
15 silencieux au sujet de la densité du produit final, qui exige des cellules ouvertes où la pâte à polir est hébergée pendant le polissage de la pastille de silicium.

EP-A-1308396 nous apprend à utiliser les microsphères extensibles comme seul agent d'extension dans des compositions de polyuréthane destinées à des éléments d'étanchéité pour chapeaux métalliques. Une densité de 0,80 (libre  
20 flexibilité, page 11) est mentionnée.

Des techniques alternatives à celles décrites ci-dessus ont été proposées afin d'obtenir des produits mousses ayant des densités d'environ 0,30 g/cm<sup>3</sup>. Par exemple, USA 2003/0015815 (Huntsman International) propose l'utilisation des microsphères thermoplastiques de polyuréthane (TPU) avec l'injection de gaz  
25 en utilisant la contrepression.

EP-A-1233037 (Huntsman International) révèle une composition en granule de TPU où les granules thermoplastiques sont d'abord mélangées à un agent de collage et aux microsphères extensibles (un agent d'extension solide peut être ajouté facultativement) ; après le moulage par injection un produit augmenté est  
30 obtenu. La densité minimum obtenue est 0,35 g/ml.

US-B-6759443 (BASF) prévoit l'utilisation de PTFE afin d'améliorer les caractéristiques physiques de la mousse finale, qui, dans le produit moulé, peut être aussi petite que  $0,31 \text{ g/cm}^3$ .

La technique ci-dessus mentionnée a plusieurs inconvénients.

- 5 Les polyuréthanes thermoplastiques ne sont pas appropriés pour l'obtention de produits augmentés avec une densité de moins de  $0,30 \text{ g/ml}$  et exigent des machines d'injection coûteuses et chères.

Les systèmes réactifs liquides connus ne sont pas appropriés pour fournir des produits de chaussure augmentés d'une densité de produit de moins de  $0,30$ ,  
10 ou à une densité de libre flexibilité de moins de  $0,18$ , sans perdre les caractéristiques physiques et mécaniques requises, à savoir, une bonne peau, la flexibilité, la résistance à l'usure, l'allongement, l'usure de rupture, la résistance à la traction et l'élasticité qui sont essentielles pour les semelles, les semelles intercalaires et les produits de chaussures en général. En d'autres  
15 termes, il n'y a aucun enseignement dans l'art antérieur sur la façon de fabriquer des produits de chaussures avec une très faible densité (c.-à-d. d'une gravité spécifique de moins de  $0,30$  à  $0,28 \text{ g/ml}$  pour le produit moulé) et de bonnes caractéristiques.

*Sommaire de l'invention.*

- 20 En effet, le besoin s'est fait sentir pour fournir un système ainsi qu'un procédé de production de chaussures mousses d'une densité faible avec de bonnes caractéristiques physiques. L'objectif de la présente invention est de résoudre les problèmes examinés ci-dessus et de fournir un système réactif de polyuréthane qui peut donner des produits mousses moulés ayant des densités  
25 de moins de  $0,30 \text{ g/cm}^3$  avec une bonne peau intégrée et un produit mousse de bonnes caractéristiques.

Cet objectif est réalisé au moyen de la présente invention, qui se rapporte à un système réactif de polyuréthane liquide comportant au moins un polyol à mettre en réaction avec au moins un isocyanate, généralement constitué sous une  
30 forme de prépolymère, de l'eau, des additifs comprenant un catalyseur et des

microsphères extensibles, de façon à ce que la quantité de microsphères extensibles soit dans la marge de 1,0 % à 30 % du poids sur le poids desdits polyol et additifs, et la quantité de l'eau soit dans la marge de 0,5% à 3,75% au poids sur le poids desdits polyol et additifs.

- 5 Préférentiellement, les microsphères extensibles doivent être dans la marge de 1,5% à 20% et plus préférentiellement entre 2,0% à 10,0% ; la marge de la quantité de l'eau doit être de préférence entre 0,75% et 3. 5 % et mieux encore entre 1,0% et 2,5%.

En outre, l'invention concerne un procédé pour la production des produits de  
10 chaussures mousses avec une peau intégrée à travers la réaction d'un système liquide de polyuréthane comportant au moins un polyol, des additifs de réaction, au moins un prépolymère d'isocyanate, des microsphères extensibles et au moins un agent d'extension, caractérisés de façon à ce que ladite réaction est effectuée à travers l'utilisation de :

- 15 - une quantité de microsphères extensibles qui est dans la marge de 1,0% à 30,0% du poids sur le poids dudit polyol comprenant des additifs ; en combinaison avec
- une quantité d'agent d'extension dans la marge de 0,50% à 3,50% du poids sur le poids dudit polyol comprenant des additifs, afin de fournir une structure  
20 mousse ayant une densité à ascension libre dans la marge de 0,05 à 0,22 g/ml ; L'étape d'expansion des polymères mélangés étant effectuée à une température suffisante pour provoquer l'expansion desdites microsphères pendant ladite étape d'expansion.

Selon un aspect préféré de l'invention, l'agent d'extension est l'eau. La quantité  
25 de l'eau doit être située de préférence dans la marge de 0,75% à 3,0% et encore mieux de 1,0% à 2,5% du poids sur le poids dudit polyol, y compris les additifs.

Un autre objectif de l'invention est celui de produire un produit de chaussures  
30 de polyuréthane expansé ayant une peau intégrée tel qu'obtenu par la méthode décrite ci-dessus, caractérisée par une densité à ascension libre dans la marge

de 0,05 à 0,22 g/ml et/ou une densité du produit moulée de 0,10 à 0,28 g/ml.

L'invention a des avantages remarquables par rapport à la technique connue.

En effet, il a été étonnamment constaté que l'utilisation des microsphères permet une augmentation significative de la quantité d'agent d'extension

5 normalement utilisée, afin d'obtenir un produit moulé final ayant une peau intégrée et une densité inférieure à 0,30, particulièrement de 0,20 ou même de 0,16 et aussi basse que 0,10 g/ml. En outre, les produits selon la présente invention présentent des propriétés mécaniques comparables aux caractéristiques des produits de chaussures connues ayant des densités autour

10 de 0,30 et aux produits ayant même des densités encore plus élevées.

En réduisant aussi nettement la gravité d'une semelle ou d'une semelle intercalaire pour un produit de chaussures sans réduire les caractéristiques mécaniques du produit, il est possible d'obtenir des chaussures et des sandales très légères, et toujours dans les limites des paramètres techniques exigés pour

15 lesdits produits.

Le fait que de telles densités peuvent être obtenues en utilisant les systèmes traditionnels de polyol/isocyanate et, surtout, en utilisant des matières traditionnelles est particulièrement avantageux. En d'autres termes, selon la présente invention, les produits de faibles densités sont réalisables sans avoir à

20 modifier les matières de moulage déjà utilisées, et sans devoir les remplacer par d'autres plus chers, tel que le nouveau système Bayer Co<sub>2</sub>.

Comme il a été susmentionné, et en dépit de la densité réduite, les produits mousse, tels que les semelles ou tous autres composants de fabrication de chaussures ainsi obtenue ne présentent pratiquement pas de rétrécissement,

25 ont une excellente peau ainsi que des caractéristiques mécaniques physiques requises pour leur usage (par exemple la résistance à l'usure, le nombre de pliage, l'allongement et semblables). En outre, les produits de faible densité ont selon l'invention une très bonne résistance à l'hydrolyse, c'est à dire leurs caractéristiques mécaniques demeurent pour l'essentiel inchangées même

30 après l'hydrolyse (par exemple : traitement avec de l'eau).



*Description succincte des dessins.*

La Fig. 1 est une représentation graphique des marges des quantités de microsphères et de l'agent d'extension (l'eau) qui, selon l'invention, peuvent être utilisées et des résultats qui peuvent être atteints en matière de densités de libre ascension.

La Fig. 2 présente quatre photographies des points correspondants sur la surface d'une semelle intercalaire traditionnelle et d'une semelle intercalaire obtenue selon l'invention.

*Description des modes de réalisation préférés de l'invention.*

10 Selon l'invention et comme il a été susmentionné, la formulation prévoit l'utilisation de microsphères extensibles dans un système de polyol/isocyanate afin de soutenir la structure de mousse, qui est constituée par un excès de moussant, et prévoir l'effondrement de la structure mousse avant la polymérisation. A cet effet, les microsphères extensibles sont expansées au moins en partie pendant l'étape d'expansion du polyuréthane.

Les polyols appropriés sont, par exemple, les résines "adipiques" de polyester linéaires et ramifiées, les résines dicarboxyliques et les résines polymériques dont les poids moléculaires doivent se situer dans la marge de 1,500 à 3,000.

La fonctionnalité de polyol doit être de préférence dans la marge de 2,0 à 2,3.

20 Les isocyanates appropriés sont les MDI à base des isocyanates sous une forme de prépolymère, c.-à-d. les produits linéaires ou ramifiés dérivés du MDI. De préférence, le prétendu MDI "catégorie pure" (33,5% NCO) ou le MDI "catégorie modifiée" (environ 29% NCO) est à utiliser. Les prépolymères d'isocyanate ramifiées du MDI sont préférés puisqu'ils donnent les meilleurs résultats. Le taux de NCO du prépolymère d'isocyanate doit être dans la marge de 16% à 34% tandis que la fonctionnalité doit être dans la marge de 2,0 à 2,05, et de préférence de 2,02 à 2,04.

La proportion du propolymère d'isocyanate par rapport au polyol (en poids) doit être située dans la marge de 160/100 à 90/100.

30 Les catalyseurs et les additifs normalement utilisés sont également présents.

Plus particulièrement, la composition inclura typiquement des agents d'extension de chaîne tels que le MEG, le butanediol et les produits analogues, et les additifs nécessaires comprenant les catalyseurs connus tels que le catalyseur Ammino Delay (Dabco), les agents tensioactifs, les agents de surface actifs et les émulsifiants, les régulateurs de cellules, les ouvreurs de cellules, les agents d'extension, et l'amine de triethanole. La quantité de catalyseur d'Ammine doit être, de préférence, de moins de 0,25% à 2,0% (poids/poids sur polyol + additifs).

La quantité de microsphères extensibles présentes dans la composition selon la présente invention est dans la marge de 1,0% à 30 à 0% du poids sur le poids du polyol, de préférence dans la marge de 1,5% à 20%, et encore mieux de 2,0% à 10,0 % du poids sur le poids du polyol.

Les agents d'extension utilisés sont choisis parmi l'eau, le  $\text{CO}_2$ , les hydrocarbures halogénés tels que CFC, HFC, HCFC, 1,1,1,2-tetrafluoroéthane, et les produits de remplacement des hydrocarbures halogénés disponibles sur le marché, tels que le cyclopentane, le cyclopentane, le FORANE ® et les produits analogues.

De préférence, l'agent d'extension est l'eau.

Il a été étonnamment constaté que, quand les microsphères sont ajoutées dans les quantités mentionnées à une formulation connue de polyuréthane, avant son expansion, il est possible d'augmenter de manière significative la quantité d'agent d'extension utilisée sans l'effondrement de la mousse, car elle se produirait en l'absence des microsphères ou en présence de trop peu de microsphères. Dans la pratique, il a été observé qu'il est possible d'utiliser une quantité d'agent d'extension qui est 6 fois plus élevée que la quantité normalement utilisée employée fin d'obtenir une mousse de polymère de polyuréthane à partir d'un tel système de polyol-isocyanate. La quantité d'eau habituellement utilisée dans un système standard de polyuréthane pour chaussures est entre 0,3% à un maximum de 1,2% (pds/pds sur polyol et additifs).

Selon la typologie du produit, la quantité d'eau ajoutée en tant qu'agent d'extension est dans la marge de 0,5% à 3,5%, de préférence de 0,75% à 3,0% et encore mieux de 1,0% à 2,5 % du poids sur le poids du polyol et additifs. A titre d'exemple, pour la production d'une semelle intercalaire selon la présente invention, une quantité d'eau égale à 1,5% peut être utilisée, comparé à 0,8%  
5 traditionnellement utilisée comme quantité maximale possible pour éviter l'effondrement de la mousse ; pour la production des semelles pour des chaussures de performance ou des semelles pour des pantoufles, la quantité maximale d'eau utilisable augmente de 0,3% - 0,6% à 1,25% - 3,50% du poids.

10 La Fig. 1 présente la corrélation entre la quantité de microsphères et la quantité d'eau ajoutée au système de polyuréthane (taux calculé en pourcentage pds/pds sur le poids du polyol+additifs). On peut constater que, pour très de petite quantité, le rapport microsphères/eau est 2/1 et que ce rapport augmente avec l'augmentation de la quantité d'eau utilisée dans le système, pour  
15 atteindre un rapport de presque 10/1 pour des quantités plus élevés d'eau (quand la quantité d'eau est de 0,5 à 0,1 de la quantité de microsphères). Le rapport minimum est 2 tiers de microsphères pour 1 tiers d'eau (taux en pourcentage de pds/pds sur le polyol et les additifs).

Dans la fig. 1 trois des marges exploitables sont présentées : A, B et C. La  
20 représentation graphique de la fig. 1 présente également la marge de densité de libre ascension obtenue dans chacune des marges exploitables.

Dans la marge la plus large, c.-à-d. C, la quantité de microsphères est dans la marge de 1,0% à 30,0% et la quantité d'eau dans la marge de 0,50% à 3,5%. Pour cette gamme, des densités de libre ascension de 0,22 à 0,05 g/ml peuvent  
25 être obtenues. Il convient de noter que la représentation graphique des valeurs de la densité dans la Fig. 1 est illustrative et ne devrait pas être lu comme corrélation directe des valeurs de densité avec les autres points. En d'autres termes, une densité plus élevée du produit mousse est obtenue avec des quantités inférieures d'eau et de microsphères, et vice versa : la densité de libre  
30 ascension de 0,05 g/ml est assurée avec 30% de microsphères et 3,5 % d'eau,

A

- alors que 2% de microsphères et 1% d'eau donnent une densité plus élevée. Dans la gamme préférée B, la quantité de microsphères est dans la marge de 1,5% à 20,0% et la quantité d'eau est dans la marge de 0,75% à 3,0%. Pour les densités à libre ascension de cette gamme, on peut obtenir une marge
- 5 comprise entre 0,15 et 0,06 g/ml. Dans la gamme A, qui est la plus préférée, la quantité de microsphères est dans la marge de 2,0% à 10,0% et la quantité d'eau est dans la marge de 1,0% à 2,5%. Pour les densités à libre ascension de cette gamme, une marge comprise entre 0,13 et 0,07 g/ml peuvent être obtenues.
- 10 La température du mélange pendant la réaction du mélange constitué de polyol/isocyanate-prépolymère doit être suffisamment haute pour provoquer l'expansion des microsphères ou, *reciproquement*, des microsphères avec des températures d'expansion correspondant à celles qui se développent pendant la réaction entre le polyol et le prépolymère sont utilisées.
- 15 De préférence, il faut atteindre de telles températures dans des périodes courtes, entre 1 à 60 secondes, et encore mieux entre 1 à 35 secondes, et chaque fois qu'il est nécessaire afin de développer les microsphères avant que la structure mousse ne s'effondre en raison de l'agent d'extension excessif. En d'autres termes, les microsphères sont utilisées comme un soutien pour la
- 20 structure moussée ou sous moussage, pour compenser l'excès de l'agent d'extension utilisé, et doivent augmenter, au moins en partie, pendant l'étape d'expansion, c.-à-d. pendant le moussage du mélange de polymère (prépolymère de polyol et isocyanate). De préférence, les microsphères augmentent essentiellement et simultanément vers la mousse du polyol et le
- 25 mélange de l'isocyanate-prépolymère, afin de fournir un appui pour la structure moussée du polymère, qui s'effondrerait autrement, étant donné que le moussage provoqué par l'agent d'expansion peut continuer après la fin de l'expansion des microsphères. L'utilisation des microsphères extensibles dans un système de prépolymère de polyol/isocyanate, afin de stabiliser une
- 30 structure mousse en présence de l'agent d'extension excessif est, par

conséquent, un autre objectif de l'invention.

L'invention sera maintenant décrite en plus de détails en référence aux méthodes du procédé suivant, illustrées par des exemples non restrictifs.

Plusieurs essais ont été effectués pour différents champs d'applications  
5 comme : les sandales, les semelles, les semelles intercalaires, les produits par coulage ou par moulage par injection directe.

Un produit mousse moulé avec une densité inférieure ou égale à  $0,20 \text{ g/cm}^3$  a été obtenu en utilisant un système traditionnel de polyuréthane en tant que base qui, par le moulage traditionnel peut donner des produits avec des  
10 densités plus élevées de  $0,30 \text{ g/cm}^3$ . A ce système de la formulation des microsphères Expancel® de (Akzo Nobel), ont été ajoutées ainsi qu'une quantité excessive de l'agent d'extension ( $\text{H}_2\text{O}$ ), c.-à-d. pour arriver à une quantité qui peut être 6 fois plus grande que la quantité standard. On a découvert que des réductions de densité extraordinaires peuvent être obtenues  
15 seulement en combinant l'utilisation des microsphères expansibles avec des quantités de  $\text{H}_2\text{O}$  plus grandes que celles utilisées selon l'état antérieur de l'art. La densité à libre ascension atteinte selon l'invention est dans la marge de 0,05 à  $0,22 \text{ g/cm}^3$ , valeurs qui étaient inconcevables et inapplicables jusqu'à présent. Dans les systèmes connus, aucunes microsphères, seules avec une quantité  
20 insuffisante d'agent d'extension (par exemple l'eau) n'ont été utilisées. Avec ces paramètres, l'utilisation excessive de  $\text{H}_2\text{O}$  ou d'autres agents d'extension, y compris les microsphères, provoque la rupture de la mousse dans l'étape de réaction, empêchant ainsi la formation d'une quantité suffisante de peau et l'utilisation du système.

25 Le système de l'invention fonctionne parfaitement avec différents types de microsphères. Pendant la réaction, "l'explosion" des microsphères se produit dans une température de déclenchement relativement basse et continue pendant une partie de l'étape d'expansion du système mélangé. De préférence, la dernière partie de l'étape d'expansion est effectuée principalement par l'agent  
30 d'expansion, tel qu'on peut le constater visuellement par un taux inférieur

d'expansion de la structure mousse. Une vitesse inférieure d'expansion dépend d'un meilleur contrôle de l'expansion de la mousse et de la possibilité de l'extension de la mousse pour atteindre tout le moule, c.-à-d. la production d'une pièce entièrement moulée sans parties manquantes. Cette

5 caractéristique, à savoir la contrôlabilité de l'étape d'expansion, est très importante pour les produits de moulage ayant une forme complexe ; les semelles intercalaires conçues pour des chaussures de sport sont un exemple de produits de forme complexe, qui comportent souvent plusieurs poches d'air ou des intercales semblables qui doivent être encapsulés dans la matrice de la

10 semelle intercalaire de polyuréthane.

La température maximale qui peut être atteinte pendant la réaction de la mousse varie selon le pourcentage de l'extenseur à chaînes utilisé, et selon l'index de NCO libre et ramifié du prépolymère. Les meilleurs résultats de stabilité dimensionnelle sont obtenus avec des temps "d'explosion" de

15 microsphère plus courts (jusqu'à 35 secondes), lequel temps est contrôlé par les catalyseurs traditionnels d'amine, dont les quantités augmentent avec une réduction du NCO libre et la ramification du prépolymère utilisé.

De préférence, dans la marge donnée pour les microsphères en tant que pourcentage sur la quantité de polyol, la quantité de microsphères utilisée sera

20 plus grande lorsque une plus grande quantité de prépolymère de NCO est utilisée avec la même quantité de polyol en raison d'un index de NCO différent. La règle empirique prévoit l'ajout de 1% du poids des microsphères sur le poids du polyol, à la quantité de lancement pour chaque 50 parties du poids de l'isocyanate excédant un rapport de 100/100 d'isocyanate/polyol.

25 En outre, en présence des prépolymères linéaires, la quantité de microsphères (pour le même type de microsphère) doit également être augmentée afin de mieux stabiliser la mousse. Avec des prépolymères linéaires, la réaction n'atteint pas la température optimale de 120 à 122°C puisqu'une température limite minimum de 110 à 115°C suffit pour une explosion proportionnée des

30 microsphères et pour la stabilité de la mousse.

Lors de la préparation des matières, les meilleurs résultats sont obtenus en mélangeant d'abord les microsphères avec la composition qui contient l'extenseur à chaînes (par exemple. MEG) et tous les autres additifs nécessaires pour le moussage du polyuréthane (catalyseurs, agents surfactants, agents tensioactifs et émulsifiants, ouvreurs de cellules, agents d'extension et régulateurs de cellules) et en mélangeant postérieurement cette composition avec du polyol : la température de polyol ne devrait pas excéder 55 à 60°C. Si la composition de microsphère est mélangée dans un polyol à température élevée, les caractéristiques des microsphères pourraient être compromises parce qu'elles sont très approchées de leur température "d'explosion", qui devrait se produire seulement pendant l'étape d'expansion.

L'étape de moulage est effectuée en utilisant n'importe quel type de matières traditionnelles existantes sans avoir à recourir à des modifications. Les additifs, les microsphères et l'eau sont ajoutés au polyol, le polyol supplémentaire et le prépolymère d'isocyanate sont alimentés à un dispositif de mélange connu et coulé ou moulé par injection.

En maintenant la température du moule de 55 à 60°C, on peut obtenir un bon temps de finition et de démoulage des semelles.

La température des matières à l'usine est réglée, comme pour les matières standards, dans une température du polyol, c'est-à-dire autour de 40 à 50°C et celle des isocyanate-prépolymères est autour de 35 à 40°C.

Le polyol comprenant les microsphères a la même durée de vie à l'usine comme si les microsphères n'existent pas, et ne montre aucun problème d'hygroscopicité différent des matières traditionnelles. Le polyol supplémentaire doit être remué continuellement au sein de l'usine, exactement comme les matières traditionnelles.

Selon les modèles du moule et les formulations, la matière présente une stabilité variant entre 0,10 à 0,28 sans présenter aucun rétrécissement ou effondrement de la mousse, tout en maintenant les caractéristiques physiques et mécaniques optimales, qui sont cohérents et en accord avec les matières

analogues disponibles sur le marché.

Les exemples suivants illustrent la production d'une semelle pour des sandales.

**Exemple 1 – Production de semelle pour sandales.**

550 grammes de résine "adipique" de polyester avec MW 2000 et de l'OH  
5 (numéro 56) sont mélangés avec 200 g de résine de polymère avec MW 2500  
et l'OH (numéro 60), 150 g d'une résine bicarboxylique avec MW 2000 et OH  
(numéro 60), 130 g de l'extenseur à chaînes (glycol monoéthylène), 11 g de  
tryéthanolamine, 13 g du catalyseur Ammine Delay (Dabco), de moindres  
quantités de régulateurs et d'émulsifiants de cellules 1% (10,5 g), des  
10 microsphères extensibles et 0,69% d'eau (7,5g). Ce mélange de polyol +  
additifs, eau et microsphères est mis en réaction avec 1200 g de MDI a case de  
prépolymère, avec 23% de NCO et 2,03 de fonctionnalité.

Les valeurs suivantes sont obtenues après le coulage à libre ascension (le  
temps du commencement du coulage est zéro): le temps du crémage : 7 sec ;  
15 temps d'expansion de microsphère : commencement à 10 sec, achèvement à  
18 sec ; fin du temps de l'ascension: 50 sec ; la température initiale : 50° C ; la  
température maximale : 110° C ; la densité à libre ascension : 0.12 g/ml.

La même composition dans un moule a donné : densité 0.20 g/ml, temps 150 -  
180 sec, dureté 70 Shore A.

20 Le tableau suivant montre une comparaison entre les méthodes connues et  
l'invention et les caractéristiques résultantes des produits de l'exemple 1.

**Tableau 1.**

*Production des semelles de chaussures pour des sandales de femmes.*



<u>Procédé de l'art antérieur</u>			<u>Procédé de l'invention</u>		
	<u>Isocyanate</u>	<u>Polyol</u>	<u>Isocyanate</u>	<u>Polyol</u>	
TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT	35°C	45°C	35°C	45°C	
TEAUX ISO / POLYOL	115	100	120	100	
DURETE	70 SHORE A		70 SHORE A		
DENSITE EN LIBRE ASCENSSION	0,180 - 0,240 G/L		0,090 - 0,120 G/L		
DENSITE MOULEE	0,29 - 0,35 G/L		0,17 - 0,26 G/L		
TEMPS DE DEMOULAGE	150 - 180 SECONDES		150 - 180 SECONDES		
ABRASION	180 mg	DIN 53516	190 mg	DIN 53516	
ELONGATION A LA RUPTURE	240%		235%		
RETRECISSEMENT	< 0,5 %		< 0,3 %		

**Exemple -2 Production de semelles intercalaires pour des chaussures de sport.**

5

Le système de polyuréthane de l'exemple 1 a été utilisé, mais pour une quantité de microsphères de 8% et une quantité d'eau de 2,2%.

La densité à libre ascension obtenue avec cette formulation était de 0,07 g/ml et, malgré la quantité en augmentation de microsphères et d'eau, la réaction est assez lente pour engendrer un remplissage contrôlé et homogène du moule, sans lacunes ou "trous d'air" (inclusion d'air) dans le produit final.

10

Le tableau suivant présente une comparaison entre les méthodes connues et l'invention et les caractéristiques résultantes des produits de l'exemple 2.

15

**Tableau 2.**

*Production de semelles intercalaires pour chaussures de sport.*

<u>Procédé de l'art antérieur</u>			<u>Procédé de l'invention</u>		
	<u>Isocyanate</u>	<u>Polyol</u>	<u>Isocyanate</u>	<u>Polyol</u>	
TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT	35°C	45°C	35°C	45°C	

RAPPORT ISO/POLYOL	80	100	110	100
DURETE	35 CHAUSSURE A		35 SHORE A	
DENSITE A LIBRE ASCENSION	0,150 – 0,1 90 g/ml		0,070 – 0.090 g/ml	
DENSITE MOULEE	0,30 – 0,35 g/ml		0,18 – 0.25 g/ml	
TEMPS DE DEMOULAGE	240 - 300 SECONDES		240-300 SECONDES	
RUPTURE A L'USURE	2,5 Kg/cm		2,1 Kg/cm	
ELONGATION A LA RUPTURE	250 - 300 %		250 - 300%	
RETRECISSEMENT	< 0,5 %		< 0,2 %	
GAMME DE COMPRESSION	15%		10 - 15 %	

La Fig. 2 présente quatre photomicrographies, agrandies à une échelle de x 200, de deux points sur la surface d'une semelle intercalaire faite selon l'invention, comparés aux points correspondants sur une semelle intercalaire traditionnelle. Les photographies dans la colonne droite se rapporte à une semelle intercalaire traditionnelle et présente le bord arrière (bord arrière traditionnel) et le plan du talon (un plan de talon traditionnel) obtenu en utilisant une formulation connue ; celles situées dans la colonne de gauche (bord arrière XP et talon XP) se rapportent aux points correspondants sur une semelle intercalaire obtenue en utilisant une formulation selon l'invention. On peut observer que le produit mousse "XP", obtenu selon l'invention, semble plus homogène, avec des cellules plus uniformes par rapport au produit traditionnel. On a également observé que l'addition de microsphères, hormis les avantages de la densité très faible ci-dessus déclinés, a également produit la plus grande résistance du produit mousse à l'hydrolyse.

Une telle résistance est démontrée dans le tableau suivant par rapport aux essais effectués sur des formats d'essai moulés de 5mm x 10mm x 20mm à partir d'un polyuréthane flexible avec une teneur en MEG d'environ 11 à 13%

du poids outre le polyol et Shore A égal à 27, produit selon l'invention, contenant 3,1% de microsphères extensibles.

Les essais ont été effectués selon les normes UNI 6065/01 et UNI 4914/87.

L'hydrolyse a été effectuée par immersion en eau distillée à une température de

5 23°C pendant 28 jours (UNI 8313/93).

*Tableau*

*Avant l'hydrolyse Peau+mousse mousse seulement*

*Élongation à la coupure % 240 235*

*Résistance de larme (N/mm) 7,60 7,28*

10 *Après l'hydrolyse*

*Élongation à la coupure % 230 225*

*Résistance à la rupture (N/mm) 7,30 7,00*

L'utilisation des microsphères dans des produits mousse de polyuréthane afin d'augmenter leur résistance à l'hydrolyse est donc un autre objet de la présente

15 invention.

## REVENDEICATIONS

1. Un système réactif de polyuréthane liquide pour la production des produits de chaussures avec une peau intégrée, comportant au moins un polyol à mettre en réaction avec au moins un prépolymère d'isocyanate, un agent d'extension, des additifs comprenant un catalyseur et des microsphères extensibles, caractérisé en ce que la quantité de microsphères extensibles est dans la marge de 1,0% à 30% du poids à calculer sur le poids desdits polyol et additifs, et que la quantité d'agent d'extension est dans la marge de 0,5% à 3,5% du poids à calculer sur le poids desdits polyol et additifs.
2. Un système de polyuréthane selon la revendication 1, où ledit agent d'extension est l'eau.
3. Un système de polyuréthane selon la revendication 2, dans lequel la quantité de microsphères extensibles est dans la marge de 1,5% à 20 % du poids à calculer sur le poids desdits polyol et additifs et la quantité d'eau est dans la marge de 0,75% à 3,0% du poids à calculer sur le poids desdits polyol et additifs.
4. Un système de polyuréthane selon la revendication 2, où la quantité desdites microsphères extensibles est dans la marge de 2,0% à 10,0 % du poids sur le poids dudit polyol et la quantité de l'eau est dans la marge de 1,0 % à 2,5 % du poids sur le poids desdits polyol et additifs.
5. Un système de polyuréthane selon l'une des revendications précédentes, où ledit prépolymère d'isocyanate est un prépolymère d'isocyanate à base de MDI.
6. Un système de polyuréthane selon des revendications précédentes, où le rapport microsphères/eau (pds/pds) est dans la marge de 2/1 à 30/3,5.
7. Un procédé pour la production de produits mousse de chaussures avec une peau intégrée par la réaction d'un système liquide de polyuréthane comportant au moins un polyol, des additifs de réaction, au moins un prépolymère d'isocyanate, des microsphères extensibles et au moins un agent d'extension, caractérisé en ce que ladite réaction est mise en oeuvre par l'utilisation de :

- une quantité de microsphères extensibles dans la marge de 1,0% à 30,0% du poids calculé sur le poids dudit polyol comprenant des additifs ; en combinaison avec
  - une quantité d'agent d'extension dans la marge de 0,50% à 3,50% du poids à calculer sur le poids dudit polyol comprenant des additifs,
- 5 En vue de fournir une structure mousse ayant une densité à libre ascension dans la marge de 0,05 à 0,22 g/ml ;
- l'étape d'expansion du mélange du prépolymère polyol-isocyanate, étant effectuée à une température suffisante pour provoquer l'expansion desdites
- 10 microsphères pendant ladite étape d'expansion.
8. Le procédé selon la revendication 7, où ledit agent d'extension est l'eau.
9. Le procédé selon la revendication 8, où la quantité de microsphères extensibles est dans la marge de 1,5% à 20% du poids calculé sur le poids desdits polyol et additifs et la quantité de l'eau est dans la marge de 0,75% à
- 15 3,0% du poids calculé sur le poids desdits polyol et additifs.
10. Le procédé selon la revendication 8, où la quantité de microsphères extensibles est dans la marge de 2,0% à 10,0% du poids calculé sur le poids desdits polyol et additifs et la quantité de l'eau est dans la marge de 1,0% à
- 20 2,5% du poids calculé sur le poids desdits polyol et additifs.
11. Le procédé selon les revendications 7 à 10, où ladite température d'expansion de microsphère est atteinte en 35 secondes.
12. Le procédé selon l'une des revendications 7 à 11, où la température d'expansion desdites microsphères est dans la marge de 65°C à 125°C.
13. Un composant de chaussures en mousse de polyuréthane tel qu'on peut
- 25 l'obtenir avec un procédé selon n'importe quelle des revendications de 7 à 12, caractérisé par une peau intégrée, une densité à libre ascension située dans la marge de 0,05 à 0,22 g/ml et comportant des microsphères augmentées.
14. Un composant de mousse de chaussures de polyuréthane tel qu'on peut l'obtenir avec un procédé selon l'une des revendications de 7 à 12, caractérisé

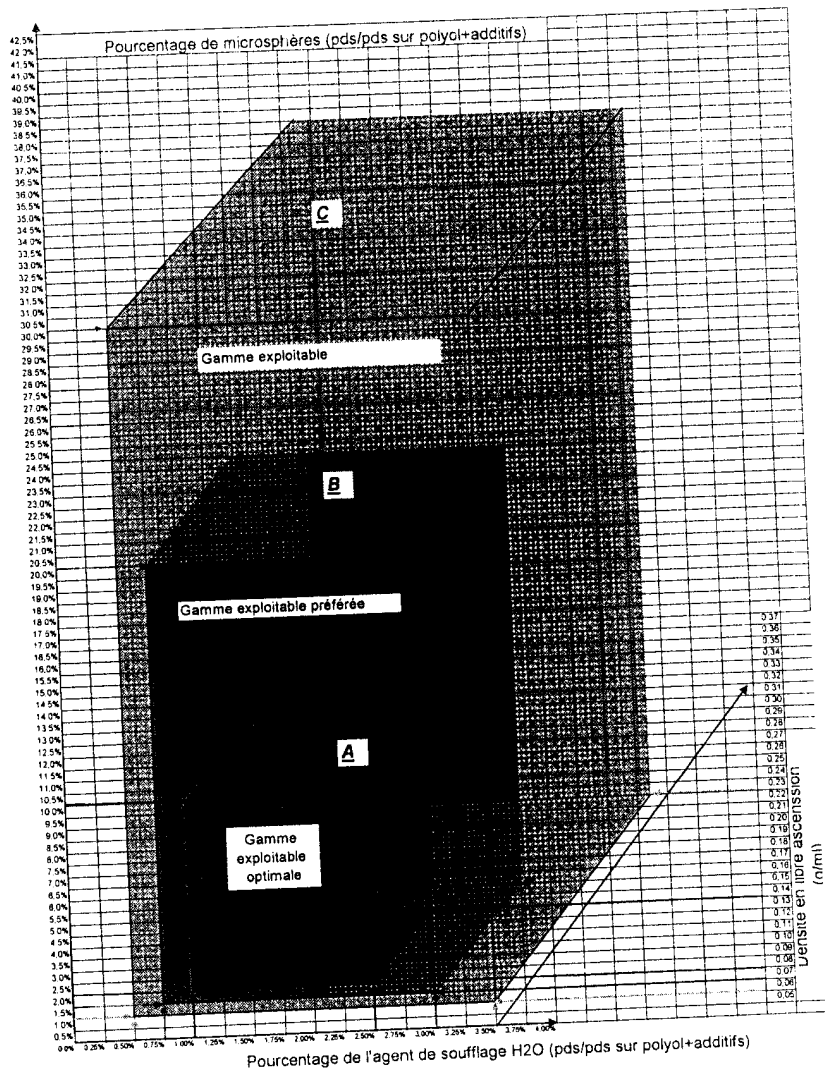
par une peau intégrée, une densité moulée de 0,10 à 0,28 et comportant des microsphères augmentées.

15. L'utilisation des microsphères extensibles dans un système réactif liquide de polyol/isocyanate afin de stabiliser une structure de mousse pendant la  
5 réaction du système, en présence de l'agent d'extension en excès.

16. L'utilisation des microsphères extensibles dans un système réactif liquide de polyol/isocyanate afin d'augmenter la résistance à l'hydrolyse d'une structure mousse obtenu en utilisant ledit système.



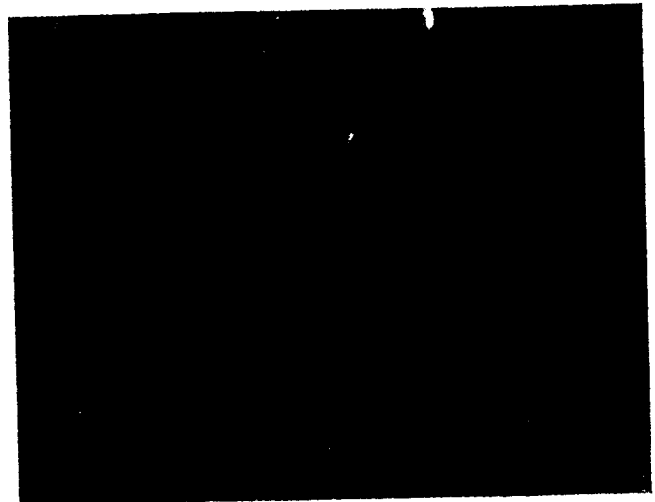
172



7



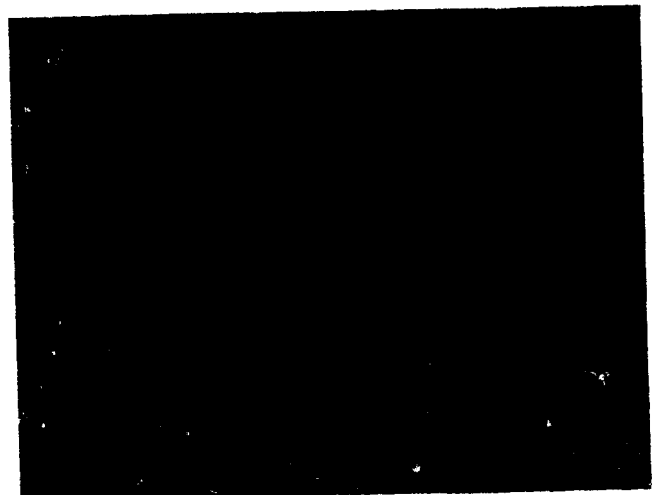
TRADITIONAL BACK EDGE



XP BACK EDGE



TRADITIONAL HEEL PLAN



XP HEEL PLAN

Fig. 2

A