



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) BR 112020021105-2 A2**



**(22) Data do Depósito: 18/04/2019**

**(43) Data da Publicação Nacional: 17/02/2021**

---

**(54) Título:** ESPUMA DE ESFERAS, PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS, CORPO MOLDADO, CALÇADO E USO DE ESPUMA DE ESFERAS

**(51) Int. Cl.:** C08J 9/232; C08J 9/00; A43B 13/04; C08J 9/18.

**(30) Prioridade Unionista:** 20/04/2018 EP 18168433.3.

**(71) Depositante(es):** BASF SE.

**(72) Inventor(es):** ELMAR POESELT; PETER GUTMANN; FLORIAN TOBIAS RAPP; FRANK PRISSOK.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2019060132 de 18/04/2019

**(87) Publicação PCT:** WO 2019/202096 de 24/10/2019

**(85) Data da Fase Nacional:** 15/10/2020

**(57) Resumo:** A presente invenção refere-se a espumas de esferas elaboradas com poliuretano termoplástico e polímero de estireno com módulo de elasticidade de menos de 2700 MPa, modelagens com elas produzidas, processos de produção das espumas de esferas e modelagens, bem como ao uso das modelagens para solas intermediárias de sapatos, solas internas de sapatos, solas externas de sapatos, elementos de acolchoamento para sapatos, selins de bicicleta, pneus de bicicleta, elementos amortecedores, acolchoamento, colchões, forrações, apoios, filmes protetores, componentes internos do setor automobilístico ou externos do setor automobilístico, bolas e equipamento esportivo ou como revestimento de pisos.

**“ESPUMA DE ESFERAS, PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS, CORPO MOLDADO, CALÇADO E USO DE ESPUMA DE ESFERAS”**

[001] Espumas de esferas (ou esferas de espuma), bem como corpos moldados com elas produzidos, com base em poliuretano termoplástico ou outros elastômeros, são conhecidos (por exemplo, WO 94/20568, WO 2007/082838 A1, WO 2017/030835, WO 2013/153190 A1 e WO 2010/010010) e podem ser utilizados em muitas aplicações.

[002] Para os propósitos da presente invenção, a expressão “espuma de esfera” ou “esfera de espuma” indica uma espuma em forma de esferas em que o diâmetro médio das esferas de espuma é de 0,2 a 20 mm, preferencialmente de 0,5 a 15 mm e, particularmente, de 1 a 12 mm. No caso de esferas de espuma não esféricas, tais como alongadas ou cilíndricas, diâmetro indica a dimensão maior.

[003] Existe, em princípio, a necessidade de espumas de esferas com capacidade de processamento aprimorada para gerar os corpos moldados correspondentes sob as temperaturas mais baixas possíveis, com retenção de propriedades mecânicas vantajosas. Isso é particularmente relevante para os processos de fusão que se encontram em uso disseminado atualmente, em que a energia para a fusão das espumas de esferas é introduzida por um meio auxiliar, tal como vapor, pois desta forma atinge-se melhor união adesiva e, ao mesmo, tempo, a depreciação do material ou da estrutura de espuma é, portanto, reduzida.

[004] União adesiva apropriada ou fusão das esferas de espuma é essencial para obter propriedades mecânicas convenientes da modelagem com elas produzida. Caso a união adesiva ou fusão das esferas de espuma seja inadequada, suas propriedades não podem ser totalmente utilizadas e existe efeito negativo resultante sobre as propriedades mecânicas gerais da

modelagem resultante. Considerações similares aplicam-se se houver pontos de fraqueza no corpo moldado. Nesses casos, as propriedades mecânicas são desvantajosas nos pontos enfraquecidos e o resultado é o mesmo mencionado acima.

[005] A expressão “propriedades mecânicas vantajosas” deve ser interpretada com relação às aplicações pretendidas. A aplicação mais importante para o objeto da presente invenção é a aplicação no setor de calçados, em que as esferas de espuma podem ser utilizadas para corpos moldados de componentes de calçados, para os quais o amortecimento e/ou acolchoamento é importante, tais como palmilhas e solas intermediárias.

[006] Para as aplicações mencionadas acima no setor de calçados ou calçados esportivos, existe a necessidade de não apenas obter propriedades de tensão e flexão vantajosas dos corpos moldados produzidos com as espumas de esferas, mas também de ter a capacidade de produzir corpos moldados que possuam resiliência de recuperação e também propriedades de compressão vantajosas para a aplicação específica, em conjunto com densidade minimizada. Existe relação no presente entre a densidade e a propriedade de compressão, pois a propriedade de compressão é uma medida da densidade mínima que pode ser atingida em um molde para as necessidades da aplicação.

[007] Um corpo moldado feito de espuma de esferas com baixo nível de propriedades de compressão necessitará, em princípio, de densidade mais alta e, portanto, mais material que um corpo moldado feito de espuma de esferas com alto nível de propriedades de compressão, a fim de gerar propriedades finais similares. Esta relação também determina a utilidade de uma espuma de esferas para aplicações específicas. Neste particular, espumas de esferas que são particularmente convenientes para aplicação no setor de calçados são aquelas em que as propriedades de compressão dos

corpos moldados produzidos com as espumas de esferas encontram-se em nível razoavelmente baixo para exposição a uma força pequena, mas exibem, ao mesmo tempo, deformação suficiente para o usuário na região de uso do calçado.

[008] Outro problema é o fato de que, em produção industrial em larga escala de espumas de esferas por meio de extrusão, é desejável maximizar o rendimento de material para produzir as quantidades necessárias no menor tempo possível. O rápido processamento do material, entretanto, gera no presente material de qualidade mais baixa, com relação à instabilidade e/ou colapso das formas de esfera resultantes. Permanece, portanto, a necessidade de fornecimento de espumas de esferas com tempo de produção minimizado.

[009] Um objeto subjacente à presente invenção foi, portanto, o de fornecer espumas de esferas apropriadas para os propósitos descritos.

[0010] O objeto foi atingido por meio de uma espuma de esfera feita de uma composição (Z) que compreende:

- a. 60 a 95% em peso de poliuretano termoplástico como componente I;
  - b. 5 a 40% em peso de um polímero de estireno como componente II com módulo de elasticidade abaixo de 2700 MPa; e
- em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

[0011] Os poliuretanos termoplásticos utilizados como componente I são bem conhecidos. Eles são produzidos por meio da reação de (a) isocianatos com (b) compostos reativos a isocianato, tais como polióis, com massa molar numérica média de 500 g/mol a 100.000 g/mol (b1) e, opcionalmente, extensores de cadeias com massa molar de 50 g/mol a 499 g/mol (b2), opcionalmente na presença de (c) catalisadores e/ou (d) auxiliares

convencionais e/ou substâncias adicionais.

[0012] Para os propósitos da presente invenção, dá-se preferência a poliuretanos termoplásticos que podem ser obtidos por meio da reação de (a) isocianatos com (b) compostos reativos a isocianato, tais como polióis (b1), com massa molar numérica média de 500 g/mol a 100.000 g/mol e um extensor de cadeias (b2) com massa molar de 50 g/mol a 499 g/mol, opcionalmente na presença de (c) catalisadores e/ou (d) auxiliares convencionais e/ou substâncias adicionais.

[0013] Os componentes (a) isocianato, (b) compostos reativos a isocianato, tais como polióis (b1) e, se utilizados, extensores de cadeias (b2), também são, individualmente ou em conjunto, denominados componentes estruturais. Os componentes estruturais, em conjunto com o catalisador e/ou os auxiliares costumeiros e/ou substâncias adicionais, são também denominados materiais de partida.

[0014] As razões molares das quantidades utilizadas dos componentes estruturais (b) podem variar, a fim de ajustar a dureza e o índice de fusão dos poliuretanos termoplásticos, em que a dureza e a viscosidade de fusão aumentam com o aumento do teor de extensor de cadeias no componente (b) em peso molecular constante de TPU, enquanto o índice de fusão é reduzido.

[0015] Para produção dos poliuretanos termoplásticos, os componentes estruturais (a) e (b), em que (b), em realização preferida, também compreende extensores de cadeias, reagem na presença de catalisador (c) e, opcionalmente, auxiliares e/ou substâncias adicionais em quantidades tais que a razão de equivalência entre grupos NCO dos di-isocianatos (a) e o total dos grupos hidroxila do componente (b) encontra-se na faixa de 1:0,8 a 1:1,3.

[0016] Outra variável que descreve essa razão é o índice. O índice é definido por meio da razão entre todos os grupos isocianato utilizados

durante a reação e os grupos reativos a isocianato, ou seja, particularmente, os grupos reativos do componente de polioli e o extensor de cadeias. Se o índice for 1000, existe um átomo de hidrogênio ativo para cada grupo isocianato. Em índices acima de 1000, existem mais grupos isocianato que grupos reativos a isocianato.

[0017] Razão de equivalência de 1:0,8 corresponde no presente a um índice de 1250 (índice 1000 = 1:1) e razão de 1:1,3 corresponde a um índice de 770.

[0018] Em realização preferida, o índice na reação dos componentes mencionados acima encontra-se na faixa de 965 a 1110, preferencialmente na faixa de 970 a 1110, de preferência específica na faixa de 980 a 1030 e, também de preferência muito específica, na faixa de 985 a 1010 particularmente preferida.

[0019] Dá-se preferência na presente invenção à produção de poliuretanos termoplásticos em que a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) do poliuretano termoplástico é de pelo menos 60.000 g/mol, preferencialmente pelo menos 80.000 g/mol e, particularmente, mais de 100.000 g/mol. O limite superior da massa molar ponderal média dos poliuretanos termoplásticos é determinado, de forma muito geral, pela capacidade de processamento e também pelo perfil de propriedades desejado. A massa molar numérica média dos poliuretanos termoplásticos é preferencialmente de 80.000 a 300.000 g/mol. As massas molares médias indicadas acima para o poliuretano termoplástico e também para os componentes estruturais (a) e (b) são as médias ponderadas determinadas por meio de cromatografia de permeação de gel (por exemplo, de acordo com DIN 55672-1, março de 2016, ou método similar).

[0020] Isocianatos orgânicos (a) que podem ser utilizados são isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos.

[0021] Di-isocianatos alifáticos utilizados são di-isocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos costumeiros, tais como di-isocianato de tri, tetra, penta, hexa, hepta e/ou octametileno, 1,5-di-isocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-di-isocianato de 2-etiltetrametileno, 1,6-di-isocianato de hexametileno (HDI), 1,5-di-isocianato de pentametileno, 1,4-di-isocianato de butileno, 1,6-di-isocianato de trimetil-hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (di-isocianato de isoforona, IPDI), 1,4 e/ou 1,3-bis(isocianatometil)ciclo-hexano (HXDI), 1,4-di-isocianato de ciclo-hexano, 2,4 e/ou 2,6-di-isocianato de 1-metilciclo-hexano e 4,4', 2,4' e/ou 2,2'-di-isocianato de metilenodieciclo-hexila (H12MDI).

[0022] Di-isocianatos aromáticos apropriados são particularmente 1,5-di-isocianato de naftileno (NDI), 2,4 e/ou 2,6-di-isocianato de tolileno (TDI), 3,3'-dimetil-4,4'-di-isocianatobifenila (TODI), di-isocianato de p-fenileno (PDI), 4,4'-di-isocianato de difeniletano (EDI) e di-isocianato de metilenodifenila (MDI), em que o termo MDI indica 2,2'-2,4' e/ou 4,4'-di-isocianato de difenilmetano, di-isocianato de 3,3'-dimetildifenila, di-isocianato de 1,2-difeniletano e/ou di-isocianato de fenileno ou H12MDI (4,4'-di-isocianato de metilenodieciclo-hexila).

[0023] Em princípio, podem ser utilizadas misturas. Exemplos de misturas são misturas que compreendem pelo menos um di-isocianato de metilenodifenila adicional em conjunto com 4,4'-di-isocianato de metilenodifenila. A expressão "di-isocianato de metilenodifenila" indica no presente 2,2', 2,4' e/ou 4,4'-di-isocianato de difenilmetano ou uma mistura de dois ou três isômeros. É, portanto, possível utilizar, como exemplo, os seguintes como isocianato: 2,2' ou 2,4'-di-isocianato de difenilmetano adicional ou uma mistura de dois ou três isômeros. Nesta realização, a composição de póli-isocianato pode também compreender outros póli-isocianatos mencionados acima.

[0024] Outros exemplos de misturas são composições de póli-

isocianato que compreendem:

- 4,4'-MDI e 2,4'-MDI; ou
- 4,4'-MDI e 3,3'-dimetil-4,4'-di-isocianatobifenila (TODI); ou
- 4,4'-MDI e H12MDI (di-isocianato de 4,4'-metileno dicitclohexila); ou
- 4,4'-MDI e TDI; ou
- 4,4'-MDI e di-isocianato de 1,5-naftileno (NDI).

[0025] Segundo a presente invenção, podem ser também utilizados três ou mais isocianatos. A composição de póli-isocianato comumente compreende 4,4'-MDI em quantidade de 2 a 50%, com base na composição de póli-isocianato completa, e o isocianato adicional em quantidade de 3 a 20%, com base na composição de póli-isocianato completa.

[0026] Reticulantes podem ser também utilizados, cujos exemplos são ainda os polióis ou póli-isocianatos com funcionalidade mais alta mencionados acima ou outras moléculas com funcionalidade mais alta que contêm uma série de grupos funcionais reativos a isocianato. É também possível, dentro do campo da presente invenção, que os produtos sejam reticulados por um excesso dos grupos isocianato utilizados, com relação aos grupos hidroxila. Exemplos de isocianatos com funcionalidade mais alta são tri-isocianatos, tais como 4,4',4"-tri-isocianato de trifenilmetano, bem como isocianuratos e também os cianuratos dos di-isocianatos mencionados acima e os oligômeros que podem ser obtidos por meio de reação parcial de di-isocianatos com água, tais como os biuretos dos di-isocianatos mencionados acima, bem como oligômeros que podem ser obtidos por meio de reação controlada de di-isocianatos semibloqueados com polióis que contêm, em média, mais de dois e, preferencialmente, três ou mais grupos hidroxila.

[0027] A quantidade de reticulantes do presente, ou seja, de isocianatos com funcionalidade mais alta e polióis (b) com funcionalidade mais

alta, não deverá exceder 3% em peso, preferencialmente 1% em peso, com base na mistura geral de componentes (a) a (d).

[0028] A composição de póli-isocianato pode também compreender um ou mais solventes. Solventes apropriados são conhecidos pelos técnicos no assunto. Exemplos apropriados são solventes não reativos, tais como acetato de etila, metil etil cetona e hidrocarbonetos.

[0029] Compostos reativos a isocianato (b1) são aqueles com massa molar que é preferencialmente de 500 g/mol a 8000 g/mol, de maior preferência de 500 g/mol a 5000 g/mol, particularmente de 500 g/mol a 3000 g/mol.

[0030] O número médio estatístico de átomos de hidrogênio que exibem atividade Zerewitinoff no composto reativo a isocianato (b) é de pelo menos 1,8 e, no máximo, 2,2, preferencialmente 2; este número também é denominado funcionalidade do composto reativo a isocianato (b) e indica a quantidade de grupos reativos a isocianato na molécula, calculada teoricamente para uma única molécula, com base em quantidade molar.

[0031] O composto reativo a isocianato preferencialmente é substancialmente linear e é uma substância reativa a isocianato ou uma mistura de diversas substâncias, em que a mistura atende à necessidade indicada.

[0032] A razão entre os componentes (b1) e (b2) varia de forma que forneça o teor de segmentos duros desejado, que pode ser calculado por meio da fórmula descrita em PCT/EP2017/079049.

[0033] Teor de segmentos duros apropriado no presente é de menos de 60%, preferencialmente menos de 40% e, de preferência específica, menos de 25%.

[0034] O composto reativo a isocianato (b1) contém preferencialmente um grupo reativo selecionado a partir do grupo hidróxi,

grupos amino, grupo mercapto e grupo ácido carboxílico. Dá-se preferência no presente ao grupo hidróxi e preferência muito específica é fornecida no presente a grupos hidróxi primários. É particularmente preferível que o composto reativo a isocianato (b) seja selecionado a partir do grupo de poliésteróis, polieteróis e dióis de policarbonato, que também são cobertos pelo termo “polióis”.

[0035] Polímeros apropriados na presente invenção são homopolímeros, tais como polieteróis, poliésteróis, dióis de policarbonato, policarbonatos, dióis de polissiloxano, dióis de polibutadieno e também copolímeros de bloco, bem como polióis híbridos, tais como poli(éster/amida). Polieteróis preferidos de acordo com a presente invenção são polietileno glicóis, polipropileno glicóis, politetrametileno glicol (PTHF) e politrimetileno glicol. Polióis de poliéster preferidos são poliadipatos, ésteres polissuccínicos e policaprolactonas.

[0036] Em outra realização, a presente invenção também fornece um poliuretano termoplástico conforme descrito acima, em que a composição de polioliol compreende um polioliol selecionado a partir do grupo que consiste de polieteróis, poliésteróis, policaprolactonas e policarbonatos.

[0037] Exemplos de copolímeros de bloco apropriados são os que contêm blocos de éter e éster, tais como policaprolactona que contêm blocos terminais de óxido de polietileno ou óxido de polipropileno, bem como poliéteres que contêm blocos terminais de policaprolactona. Polieteróis preferidos de acordo com a presente invenção são polietileno glicóis, polipropileno glicóis, politetrametileno glicol (PTHF) e politrimetileno glicol. Dá-se preferência adicional a policaprolactona.

[0038] Em realização particularmente preferida, a massa molar  $M_n$  do polioliol utilizado encontra-se na faixa de 500 g/mol a 4000 g/mol, preferencialmente na faixa de 500 g/mol a 3000 g/mol.

[0039] Outra realização da presente invenção fornece adequadamente um poliuretano termoplástico conforme descrito acima, em que a massa molar  $M_n$  de pelo menos um polioliol compreendido na composição de polioliol encontra-se na faixa de 500 g/mol a 4000 g/mol.

[0040] É também possível na presente invenção utilizar misturas de diversos polióis.

[0041] Uma realização da presente invenção utiliza, para produção do poliuretano termoplástico, pelo menos uma composição de polioliol que compreende pelo menos politetra-hidrofurano. A composição de polioliol de acordo com a presente invenção pode também compreender outros polióis além de politetra-hidrofurano.

[0042] Materiais apropriados, por exemplo, como outros polióis de acordo com a presente invenção são poliéteres, bem como poliésteres, copolímeros de bloco e também polióis híbridos, tais como póli(éster/amida). Exemplos de copolímeros de bloco apropriados são os que contêm blocos de éter e éster, tais como policaprolactona que contém blocos terminais de óxido de polietileno ou óxido de polipropileno, bem como poliéteres que contêm blocos terminais de policaprolactona. Polieteróis preferidos de acordo com a presente invenção são polietileno glicóis e polipropileno glicóis. Dá-se preferência adicional a policaprolactona como outro polioliol.

[0043] Exemplos de polióis apropriados são polieteróis, tais como óxido de politrimetileno e óxido de politetrametileno.

[0044] Outra realização da presente invenção fornece conseqüentemente um poliuretano termoplástico conforme descrito acima, em que a composição de polioliol compreende pelo menos um politetra-hidrofurano e pelo menos um outro polioliol selecionado a partir do grupo que consiste de outro óxido de politetrametileno (PTHF), polietileno glicol, polipropileno glicol e policaprolactona.

[0045] Em realização particularmente preferida, a massa molar numérica média  $M_n$  do politetra-hidrofurano encontra-se na faixa de 500 g/mol a 5000 g/mol, de maior preferência na faixa de 550 a 2500 g/mol, de preferência específica na faixa de 650 a 2000 g/mol e, muito preferencialmente, na faixa de 650 a 1400 g/mol.

[0046] A composição de polioliol pode variar amplamente para os propósitos da presente invenção. Como forma de exemplo, o teor do primeiro polioliol, preferencialmente de politetra-hidrofurano, pode encontrar-se na faixa de 15% a 85%, preferencialmente na faixa de 20% a 80%, de maior preferência na faixa de 25% a 75%.

[0047] A composição de polioliol de acordo com a presente invenção pode também compreender um solvente. Solventes apropriados são intrinsecamente conhecidos pelos técnicos no assunto.

[0048] Com relação ao uso de politetra-hidrofurano, a massa molar numérica média  $M_n$  do politetra-hidrofurano encontra-se, por exemplo, na faixa de 500 g/mol a 5000 g/mol, preferencialmente na faixa de 500 a 3000 g/mol. É adicionalmente preferível que a massa molar numérica média  $M_n$  do politetra-hidrofurano encontre-se na faixa de 500 a 1400 g/mol.

[0049] A massa molar numérica média  $M_n$  do presente pode ser determinada conforme mencionado acima por meio de cromatografia de permeação de gel.

[0050] Outra realização da presente invenção também fornece um poliuretano termoplástico conforme descrito acima, em que a composição de polioliol compreende um polioliol selecionado a partir do grupo que consiste de politetra-hidrofuranos com massa molecular numérica média  $M_n$  na faixa de 500 g/mol a 5000 g/mol.

[0051] É também possível na presente invenção utilizar misturas de diversos politetra-hidrofuranos, ou seja, misturas de politetra-hidrofuranos

com várias massas molares.

[0052] Os extensores de cadeias (b2) utilizados são preferencialmente compostos alifáticos, aralifáticos, aromáticos e/ou cicloalifáticos com massa molar de 50 g/mol a 499 g/mol, preferencialmente que contêm dois grupos reativos para isocianato, também denominados grupos funcionais. Extensores de cadeias preferidos são diaminas e/ou alcanodióis, de maior preferência alcanodióis que contêm 2 a 10 átomos de carbono, preferencialmente que contêm 3 a 8 átomos de carbono na porção alquilenos que, de maior preferência, contém exclusivamente grupos hidróxi primários.

[0053] Realizações preferidas utilizam extensores de cadeias (c), que são preferencialmente compostos alifáticos, aralifáticos, aromáticos e/ou cicloalifáticos com massa molar de 50 g/mol a 499 g/mol, preferencialmente que contêm dois grupos reativos para isocianato, também denominados grupos funcionais.

[0054] É preferível que o extensor de cadeias seja pelo menos um extensor de cadeias selecionado a partir do grupo que consiste de etileno 1,2-glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, dietileno glicol, dipropileno glicol, ciclohexano-1,4-diol, ciclohexano-1,4-dimetanol, neopentil glicol e bis(beta-hidroxiethyl) éter de hidroquinona (HQEE). Extensores de cadeias particularmente apropriados são os selecionados a partir do grupo que consiste de 1,2-etanodiol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol e hexano-1,6-diol, bem como misturas dos extensores de cadeias acima mencionados. Exemplos de extensores de cadeias específicos e suas misturas são descritos, entre outros, em PCT/EP 2017/079049.

[0055] Em realizações preferidas, catalisadores (c) são utilizados com os componentes estruturais. Estes são particularmente catalisadores que aceleram a reação entre os grupos NCO dos isocianatos (a) e os grupos hidróxi

do composto reativo para isocianato (b) e, se empregado, o extensor de cadeias.

[0056] Exemplos de catalisadores que são adicionalmente apropriados são compostos organometálicos selecionados a partir do grupo que consiste de compostos organila de estanho, titânio, zircônio, háfnio, bismuto, zinco, alumínio e ferro, cujos exemplos são compostos de organil estanho, preferencialmente compostos de dialquilestanho tais como dimetilestanho ou dietilestanho, ou compostos de organil estanho de ácidos carboxílicos alifáticos, preferencialmente diacetato de estanho, dilaurato de estanho, diacetato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, compostos de bismuto, tais como compostos de alquilbismuto ou similares, ou compostos de ferro, preferencialmente acetilacetonato de ferro (MI) ou os sais metálicos de ácidos carboxílicos, tais como iso-octoato de estanho (II), dioctoato de estanho, ésteres titânicos ou neodecanoato de bismuto (III). Catalisadores particularmente preferidos são dioctoato de estanho, decanoato de bismuto e ésteres titânicos. As quantidades preferencialmente utilizadas do catalisador (d) são de 0,0001 a 0,1 partes em peso por 100 partes em peso do composto reativo a isocianato (b). Outros compostos que podem ser adicionados, além dos catalisadores (c), aos componentes estruturais (a) e (b) são auxiliares convencionais (d). Pode-se fazer menção, por exemplo, de substâncias ativas na superfície, cargas, retardantes de chama, agentes nucleadores, estabilizantes da oxidação, auxiliares de lubrificação e retirada de moldes, tinturas e pigmentos, estabilizantes opcionais, preferencialmente contra hidrólise, luz, calor ou descoloração, cargas orgânicas e/ou inorgânicas, agentes de reforço e/ou plastificantes.

[0057] Tinturas e pigmentos apropriados são relacionados mais abaixo.

[0058] Estabilizantes para os propósitos da presente invenção são

aditivos que protegem um plástico ou mistura de plásticos contra efeitos ambientais prejudiciais. Exemplos são antioxidantes primários e secundários, fenóis estericamente obstruídos, estabilizantes de luz amina obstruída, absorventes de UV, estabilizantes da hidrólise, resfriadores e retardantes de chama. Exemplos de estabilizantes disponíveis comercialmente são fornecidos em *Plastics Additives Handbook*, 5ª edição, H. Zweifel, Ed., Hanser Publishers, Munique, 2001 (1), págs. 98-136.

[0059] Os poliuretanos termoplásticos podem ser produzidos em bateladas ou de forma contínua por meio dos processos conhecidos, utilizando, por exemplo, extrusores reativos ou o método de correia por meio do método de uma etapa ou do processo de pré-polímero, preferencialmente por meio do método de uma etapa. No processo de “uma etapa”, os componentes (a) e (b) a serem reagidos e, em realizações preferidas, também o extensor de cadeias em componentes (b), (c) e/ou (d) são misturados entre si consecutiva ou simultaneamente, com início imediato da reação de polimerização. O TPU pode ser peletizado diretamente em seguida ou convertido por meio de extrusão em pelotas lenticulares. Nesta etapa, é possível atingir incorporação concomitante de outros adjuvantes ou outros polímeros.

[0060] No processo de extrusor, os componentes estruturais (a), (b) e, em realizações preferidas, também (c), (d) e/ou (e) são introduzidos individualmente no extrusor ou na forma de mistura e reagem preferencialmente sob temperaturas de 100 °C a 280 °C, preferencialmente 140 °C a 250 °C. O poliuretano resultante é extrudado, resfriado e peletizado, ou diretamente peletizado por meio de um peletizador subaquático na forma de pelotas lenticulares.

[0061] Em processo preferido, é produzido um poliuretano termoplástico a partir dos componentes estruturais isocianato (a), composto reativo a isocianato (b) que inclui extensor de cadeias e, em realizações

preferidas, os outros materiais de partida (c) e/ou (d) em primeira etapa e as substâncias adicionais ou auxiliares são incorporadas em segunda etapa de extrusão.

[0062] É preferível o uso de um extrusor de roscas gêmeas, pois extrusores de roscas gêmeas operam em modo de condução de força, de forma a permitir maior precisão de ajuste da temperatura e da quantidade de emissão no extrusor. A produção e a expansão de TPU podem ser ainda atingidas em um extrusor reativo em uma única etapa ou por meio de um extrusor conjunto por meio de métodos conhecidos pelos técnicos no assunto.

[0063] Os polímeros de estireno mencionados como componente II correspondentes possuem módulo de elasticidade abaixo de 2700 MPa (DIN EN ISO 527-1/2, junho de 2012) e são preferencialmente copolímeros de bloco de estireno com base em um monômero de estireno.

[0064] O polímero de estireno, de preferência específica, é selecionado a partir do grupo de elastômeros termoplásticos com base em estireno e dos poliestirenos de alto impacto (HIPS) que incluem, por exemplo, SEBS, SBS, SEPS, SEPS-V e copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), com preferência muito específica no presente para poliestireno de alto impacto (HIPS).

[0065] A produção e o processamento dos polímeros de estireno são extensamente descritos na literatura, por exemplo, em *Kunststoff-Handbuch Band 4, Polystyrol [Plastics handbook, vol. 4, Polystyrene]*, de Becker/Braun (1996).

[0066] Materiais disponíveis comercialmente podem ser utilizados no presente, tais como Styron A-TECH 1175, Styron A-TECH 1200, Styron A-TECH 1210, Styrolution PS 495S, Styrolution PS 485N, Styrolution PS 486N, Styrolution PS 542N, Styrolution PS 454N, Styrolution PS 416N, Röchling PS HI, SABIC PS 325 e SABIC PS 330.

[0067] Conforme indicado acima, a composição Z compreende:

- 60 a 95% em peso de poliuretano termoplástico como componente I; e
- 5 a 40% em peso de polímero de estireno como componente II, em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

[0068] A composição Z compreende preferencialmente:

- 65 a 95% em peso de poliuretano termoplástico como componente I; e
- 5 a 35% em peso de polímero de estireno como componente II, em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

[0069] A composição Z compreende, de preferência específica:

- 75 a 90% em peso de poliuretano termoplástico como componente I; e
- 10 a 25% em peso de polímero de estireno como componente II, em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

[0070] Para os propósitos da presente invenção, a composição Z pode compreender, por exemplo, 5 a 20% em peso do polímero de estireno como componente II ou de 5 a 15% em peso do polímero de estireno como componente II.

[0071] Para os propósitos da presente invenção, a composição Z pode compreender, por exemplo, 80 a 92,5% em peso de poliuretano termoplástico como componente I e de 7,5 a 20% em peso do polímero de estireno como componente II, preferencialmente de 80 a 90% em peso de poliuretano termoplástico como componente I e de 10 a 20% em peso do polímero de estireno como componente II, de maior preferência de 80 a 85%

em peso de poliuretano termoplástico como componente I e de 15 a 20% em peso do polímero de estireno como componente II, em que a totalidade dos componentes I e II em cada caso fornece 100% em peso.

[0072] O material de partida não expandido, composição Z, necessário para produção da espuma de esferas, é produzido de forma intrinsecamente conhecida a partir dos elastômeros termoplásticos individuais (TPE-1) e (TPE-2) e também opcionalmente outros componentes.

[0073] Processos apropriados são, por exemplo, processos de mistura convencionais em amassadores ou extrusores.

[0074] A mistura de polímeros não expandidos da composição Z necessária para produção da espuma de esferas é produzida de forma conhecida a partir dos componentes individuais e também opcionalmente outros componentes, tais como auxiliares de processamento, estabilizantes, compatibilizantes ou pigmentos. Exemplos de processos apropriados são processos de mistura convencionais com o auxílio de amassadores, em modo contínuo ou em bateladas, ou com o auxílio de um extrusor, tal como extrusor de roscas gêmeas em corrotação.

[0075] Ao utilizar-se compatibilizantes ou auxiliares, cujos exemplos são estabilizantes, estes podem ser também incorporados aos componentes antes do final da produção destes últimos. Os componentes individuais são normalmente combinados antes do processo de mistura ou medidos no aparelho de mistura. Ao utilizar-se um extrusor, todos os componentes são medidos na entrada e conduzidos em conjunto para o extrusor ou componentes individuais são adicionados por meio de um sistema de alimentação auxiliar (mas não normalmente no caso de espumas, pois esta parte do extrusor não é suficientemente hermética para este propósito).

[0076] O processamento tem lugar sob temperatura na qual os componentes estão presentes em estado plastificado. A temperatura depende

das faixas de amolecimento ou fusão dos componentes, mas devem estar abaixo da temperatura de decomposição de cada componente. Aditivos tais como pigmentos, cargas ou outros auxiliares convencionais mencionados acima (d) são incorporados em estado sólido e não em estado fundido.

[0077] Estas são outras realizações possíveis do presente que empregam métodos amplamente utilizados, em que os processos utilizados na produção dos materiais de partida podem ser integrados diretamente ao procedimento de produção. Como exemplo, seria possível, quando for utilizado o processo de correia, introduzir o segundo elastômero (TPE-2) e também cargas ou tinturas, diretamente no final da correia onde o material é alimentado em um extrusor, a fim de obter pelotas lenticulares.

[0078] Alguns dos auxiliares convencionais mencionados acima (d) podem ser adicionados à mistura nesta etapa.

[0079] A densidade aparente das espumas de esferas de acordo com a presente invenção é geralmente de 50 g/l a 200 g/l, preferencialmente de 60 g/l a 180 g/l e, de preferência específica, de 80 g/l a 150 g/l. A densidade aparente é medida por meio de um método com base em DIN ISO 697, mas a determinação dos valores acima é diferente do padrão porque um recipiente com volume de 10 l é utilizado no lugar de um recipiente com volume de 0,5 l, pois a medição utilizando apenas volume de 0,5 l é imprecisa demais, especificamente para esferas de espuma com baixa densidade e alta massa.

[0080] Conforme indicado acima, o diâmetro das esferas de espuma é de 0,5 a 30 mm, preferencialmente de 1 a 15 mm e, particularmente, de 3 a 12 mm. No caso de esferas de espuma não esféricas, tais como alongadas ou cilíndricas, diâmetro indica a dimensão maior.

[0081] As espumas de esferas podem ser produzidas pelos processos conhecidos e amplamente utilizados no estado da técnica, por meio de:

- i. fornecimento de uma composição (Z) de acordo com a presente invenção;
- ii. impregnação da composição com um agente de expansão sob pressão; e
- iii. expansão da composição por meio de redução da pressão.

[0082] A quantidade de agente de expansão é preferencialmente de 0,1 a 40 partes em peso, particularmente de 0,5 a 35 partes em peso e, de preferência específica, de 1 a 30 partes em peso, com base em 100 partes em peso da quantidade utilizada da composição (Z).

[0083] Uma realização do processo mencionado acima compreende:

- i. fornecimento de uma composição (Z) de acordo com a presente invenção na forma de pelotas;
- ii. impregnação das pelotas com um agente de expansão sob pressão; e
- iii. expansão das pelotas por meio de redução da pressão.

[0084] Outra realização do processo mencionado acima compreende outra etapa:

- i. fornecimento de uma composição (Z) de acordo com a presente invenção na forma de pelotas;
- ii. impregnação das pelotas com um agente de expansão sob pressão;
- iii. redução da pressão à pressão atmosférica sem formação de espuma das pelotas, opcionalmente por meio de redução prévia da temperatura; e
- iv. formação de espuma das pelotas por meio de aumento da temperatura.

[0085] É preferível que o diâmetro mínimo médio das pelotas seja

de 0,2 a 10 mm (determinado por meio de avaliação 3D das pelotas, tal como por meio de análise de imagens dinâmicas com o uso de um aparelho de medição óptica PartAn 3D da Microtrac).

[0086] A massa média das pelotas individuais encontra-se geralmente na faixa de 0,1 a 50 mg, preferencialmente na faixa de 4 a 40 mg e, de preferência específica, na faixa de 7 a 32 mg. Essa massa média das pelotas (peso de partículas) é determinada como a média aritmética por meio de três procedimentos de pesagem, cada qual utilizando dez pelotas.

[0087] Uma realização do processo mencionado acima compreende a impregnação das pelotas com um agente de expansão sob pressão, seguido por expansão das pelotas nas etapas (ii) e (iii):

ii. impregnação das pelotas na presença de agente de expansão sob pressão e temperaturas elevadas em um recipiente de reação fechado apropriado (por exemplo, autoclave); e

iii. despressurização súbita sem resfriamento.

[0088] A impregnação da etapa (ii) do presente pode ter lugar na presença de água e, também opcionalmente, auxiliares de suspensão, ou exclusivamente na presença do agente de expansão e na ausência de água.

[0089] Exemplos de auxiliares de suspensão apropriados são estabilizantes inorgânicos insolúveis em água, tais como fosfato tricálcico, pirofosfato de magnésio, carbonatos metálicos e também álcool polivinílico e tensoativos, tais como dodecilarilsulfonato de sódio. Suas quantidades normalmente utilizadas são de 0,05 a 10% em peso, com base na composição de acordo com a presente invenção.

[0090] As temperaturas de impregnação dependem da pressão selecionada e encontram-se na faixa de 100 a 200 °C, em que a pressão no recipiente de reação é de 2 a 150 bar, preferencialmente de 5 a 100 bar, de preferência específica de 20 a 60 bar e o tempo de impregnação é geralmente

de 0,5 a 10 horas.

[0091] A condução do processo em suspensão é conhecida pelos técnicos no assunto e extensamente descrita, por exemplo, em WO 2007/082838.

[0092] Quando o processo for conduzido na ausência do agente de expansão, deve-se tomar cuidado para evitar agregação das pelotas de polímeros.

[0093] Agentes de expansão apropriados para a condução do processo em um recipiente de reação fechado apropriado são, por exemplo, líquidos orgânicos e gases que se encontram no estado de gás sob as condições de processamento, tais como hidrocarbonetos, gases inorgânicos ou misturas de líquidos orgânicos ou, respectivamente, gases com gases inorgânicos, que podem ser combinados de forma similar.

[0094] Exemplos de hidrocarbonetos apropriados são hidrocarbonetos alifáticos halogenados ou não halogenados, saturados ou insaturados, preferencialmente hidrocarbonetos alifáticos não halogenados, saturados ou insaturados.

[0095] Agentes de expansão orgânicos preferidos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, particularmente que contêm de 3 a 8 átomos de C, tais como butano ou pentano.

[0096] Gases inorgânicos apropriados são nitrogênio, ar, amônia ou dióxido de carbono, preferencialmente nitrogênio ou dióxido de carbono, ou uma mistura dos gases mencionados acima.

[0097] Em outra realização, a impregnação das pelotas com um agente de expansão sob pressão compreende processos seguidos pela expansão das pelotas nas etapas (ii) e (iii):

ii. impregnação das pelotas na presença de agente de expansão sob pressão sob temperaturas elevadas em um extrusor; e

iii. peletização, sob condições que evitam a formação de espuma descontrolada, da fusão que emerge do extrusor.

[0098] Agentes de expansão apropriados nesta versão do processo são compostos orgânicos voláteis com ponto de ebulição de -25 a 150 °C sob pressão atmosférica, 1013 mbar, particularmente de -10 a 125 °C. Materiais com boa adequação são hidrocarbonetos (preferencialmente, livres de halogênio), particularmente alcanos C<sub>4-10</sub>, tais como os isômeros de butano, pentano, hexano, heptano e octano, de preferência específica isopentano. Outros agentes de expansão possíveis são ainda compostos mais volumosos, tais como álcoois, cetonas, ésteres, éteres e carbonatos orgânicos.

[0099] Na etapa (ii) do presente, a composição é misturada em um extrusor, com fusão, sob pressão, com o agente de sopro que é introduzido no extrusor. A mistura que compreende agente de expansão é extrudada e peletizada sob pressão, utilizando-se preferencialmente contrapressão controlada em nível moderado (um exemplo é peletização subaquática). O cordão de fusão forma espuma neste ponto e a peletização gera as esferas de espuma.

[00100] A condução do processo por meio de extrusão é conhecida pelos técnicos no assunto e extensamente descrita, por exemplo, em WO 2007/082838, bem como em WO 2013/153190 A1.

[00101] Extrusores que podem ser utilizados são quaisquer das máquinas de rosca convencionais, particularmente extrusores de rosca única e de roscas gêmeas (por exemplo, ZSK da Werner & Pfleiderer), coamassadores, máquinas Kombiplast, misturadores por amassamento MPC, misturadores FCM, extrusores de rosca de amassamento KEX e extrusores de rolo de cisalhamento do tipo descrito, por exemplo, em Saechtling (ed.), *Kunststoff-Taschenbuch [Plastics handbook]*, 27<sup>a</sup> edição, Hanser-Verlag, Munique, 1998, capítulos 3.2.1 e 3.2.4. O extrusor é normalmente operado sob

temperatura na qual a composição (Z1) assume a forma de fusão, tal como a 120°C até 250°C, particularmente de 150 a 210°C, e sob pressão, após a adição do agente de expansão, de 40 a 200 bar, preferencialmente de 60 a 150 bar, de preferência específica de 80 a 120 bar, a fim de garantir a homogeneização do agente de expansão com a fusão.

[00102] O processo de acordo com o presente pode ser conduzido em um extrusor ou em uma disposição de um ou mais extrusores. É, portanto, possível, por exemplo, que os componentes sejam fundidos e misturados, com injeção de um agente de expansão, em primeiro extrusor. No segundo extrusor, a fusão impregnada é homogeneizada e a temperatura e/ou a pressão são ajustadas. Se, por exemplo, três extrusores forem combinados entre si, é igualmente possível que a mistura dos componentes e a injeção do agente de expansão sejam divididas ao longo de dois componentes de processo diferentes. Se, como preferido, apenas um extrusor for utilizado, todas as etapas do processo – fusão, mistura, injeção do agente de expansão, homogeneização e ajuste das temperaturas e/ou da pressão – são conduzidas em um único extrusor.

[00103] Alternativamente, nos métodos descritos em WO 2014/150122 ou WO 2014/150124 A1, a espuma de esfera correspondente, opcionalmente já colorida, pode ser produzida diretamente a partir das pelotas, em que as pelotas correspondentes são saturadas por um líquido supercrítico e removidas do líquido supercrítico, o que é seguido por:

- i. imersão do produto em fluido aquecido; ou
- ii. irradiação do produto com radiação de alta energia (por exemplo, radiação infravermelha ou radiação de micro-ondas).

[00104] Exemplos de líquidos supercríticos apropriados são os descritos em WO 2014/150122 ou, por exemplo, dióxido de carbono, dióxido de nitrogênio, etano, etileno, oxigênio ou nitrogênio, preferencialmente dióxido

de carbono ou nitrogênio.

[00105] O líquido supercrítico no presente pode também compreender um líquido polar com parâmetro de solubilidade Hildebrand maior ou igual a 9 MPa-1/2.

[00106] É possível no presente que o fluido supercrítico ou o fluido aquecido também compreenda um corante, de forma a gerar um produto de espuma colorida.

[00107] A presente invenção fornece ainda um corpo moldado produzido com as espumas de esferas de acordo com a presente invenção.

[00108] Os corpos moldados correspondentes podem ser produzidos por meio de métodos conhecidos pelos técnicos no assunto.

[00109] Um processo preferido no presente de produção de modelagem de espuma compreende as etapas a seguir:

- i. introdução das esferas de espuma em um molde apropriado; e
- ii. fusão das esferas de espuma da etapa (i).

[00110] A fusão da etapa (ii) preferencialmente tem lugar em um molde fechado no qual a fusão pode ser atingida por meio de vapor, ar quente (por exemplo, conforme descrito em EP 1979401B1) ou radiação de alta energia (micro-ondas ou ondas de rádio).

[00111] A temperatura durante a fusão da espuma de esferas é preferencialmente menor ou próxima ao ponto de fusão do polímero do qual foi produzida a espuma de esferas. Para polímeros amplamente utilizados, a temperatura de fusão da espuma de esferas é adequadamente de 100 °C a 180 °C, preferencialmente de 120 a 150 °C.

[00112] Perfis de temperatura/tempos de permanência podem ser determinados individualmente no presente, por exemplo, com base

nos processos descritos em US 2015/0337102 ou EP 2872309B1.

[00113] A fusão por meio de alta radiação de energia geralmente tem lugar na faixa de frequências de micro-ondas ou ondas de rádio, opcionalmente na presença de água ou outros líquidos polares, tais como hidrocarbonetos absorventes de micro-ondas que contêm grupos polares (seus exemplos são ésteres de ácidos carboxílicos e de dióis ou trióis e outros exemplos são glicóis e polietileno glicóis líquidos) e podem ser atingidos por meio de um método com base nos processos descritos em EP 3053732A ou WO 16146537.

[00114] Para fusão por radiação eletromagnética de alta frequência, as esferas de espuma podem ser preferencialmente pesadas com um líquido polar que seja apropriado para absorção da radiação, por exemplo, em proporções de 0,1 a 10% em peso, preferencialmente em proporções de 1 a 6% em peso, com base nas esferas de espuma utilizadas. Para os propósitos da presente invenção, pode-se também atingir fusão das esferas de espuma por meio de radiação eletromagnética de alta frequência, sem o uso de líquidos polares. A união térmica das esferas de espuma é atingida, por exemplo, em um molde por meio de radiação eletromagnética de alta frequência, particularmente por meio de micro-ondas. A radiação de alta frequência utilizada é radiação eletromagnética com frequências de pelo menos 20 MHz, por exemplo de pelo menos 100 MHz. Faz-se geralmente uso de radiação eletromagnética na faixa de frequências de 20 MHz a 300 GHz, tal como de 100 MHz a 300 GHz. Dá-se preferência ao uso de micro-ondas na faixa de frequências de 0,5 a 100 GHz, de preferência específica de 0,8 a 10 GHz, e tempos de irradiação de 0,1 a 15 minutos. Prefere-se que a faixa de frequências de micro-ondas seja adaptada ao comportamento de absorção do líquido polar ou que, em procedimento reverso, o líquido polar seja selecionado com base no comportamento de absorção correspondente à faixa de

frequências do equipamento de micro-ondas utilizado. Processos apropriados são descritos, por exemplo, em WO 2016/146537A1.

[00115] Conforme indicado acima, a espuma de esferas pode também compreender corantes. Os corantes podem ser adicionados ao presente de diversas formas.

[00116] Em uma realização, as espumas de esferas produzidas podem ser coloridas após a produção. Neste caso, as espumas de esferas correspondentes são colocadas em contato com um veículo líquido que compreende um corante, em que a polaridade do veículo líquido (CL) é apropriada para atingir sorção do veículo líquido na espuma de esferas. O método pode ser baseado nos métodos descritos no pedido EP com número de pedido 17198591.4.

[00117] Exemplos de corantes apropriados são pigmentos orgânicos ou inorgânicos. Exemplos de pigmentos inorgânicos naturais ou sintéticos apropriados são negro de fumo, grafite, óxidos de titânio, óxidos de ferro, óxidos de zircônio, compostos de óxido de cobalto, compostos de óxido de cromo e compostos de óxido de cobre. Exemplos de pigmentos orgânicos apropriados são pigmentos azo e pigmentos policíclicos.

[00118] Em outra realização, a cor pode ser adicionada durante a produção da espuma de esferas. Como forma de exemplo, o corante pode ser adicionado ao extrusor durante a produção da espuma de esferas por meio de extrusão. Alternativamente, material que já foi colorido pode ser utilizado como material de partida para produção da espuma de esferas que é extrudada ou expandida no recipiente fechado por meio dos processos mencionados acima.

[00119] É ainda possível que, no processo descrito em WO 2014/150122, o líquido supercrítico ou o líquido aquecido compreenda um corante.

[00120] Conforme indicado acima, as modelagens de acordo com a presente invenção possuem propriedades vantajosas para as aplicações mencionadas acima, necessárias para o setor de calçados ou calçados esportivos.

[00121] As propriedades de tensão e propriedades de compressão dos corpos moldados produzidos com as espumas de esferas são caracterizadas pela resistência de tensão ser de mais de 600 kPa (DIN EN ISO 1798, abril de 2008), alongamento de ruptura de mais de 100% (DIN EN ISO 1798, abril de 2008) e tensão à compressão em compressão de 10% de mais de 15 kPa (com base em DIN EN ISO 844, novembro de 2014; a diferença do padrão consiste na altura da amostra, 20 mm em vez de 50 mm, e no ajuste resultante da velocidade de teste para 2 mm/min).

[00122] A resiliência de recuperação dos corpos moldados produzidos com as espumas de esferas é de mais de 55% (por meio de método com base em DIN 53512, abril de 2000; o desvio do padrão é a altura da amostra, que deveria ser de 12 mm, mas neste teste é de 20 mm, a fim de evitar a transmissão de energia além da amostra e medição do substrato).

[00123] Conforme indicado acima, existe relação entre as propriedades de compressão e densidade dos corpos moldados resultantes. A densidade das modelagens produzidas é convenientemente de 75 a 375 kg/m<sup>3</sup>, preferencialmente de 100 a 300 kg/m<sup>3</sup> e, de preferência específica, de 150 a 200 kg/m<sup>3</sup> (DIN EN ISO 845, outubro de 2009).

[00124] A razão entre a densidade da modelagem e a densidade aparente das espumas de esferas de acordo com a presente invenção é geralmente de 1,5 a 2,5, preferencialmente de 1,8 a 2,0.

[00125] A presente invenção fornece ainda o uso de uma espuma de esferas de acordo com a presente invenção para produção de corpos moldados para solas intermediárias de calçados, solas internas de

calçados, solas externas de calçados, selins de bicicletas, pneus de bicicletas, elementos amortecedores, acolchoamento, colchões, forrações, apoios, filmes protetores, em componentes internos do setor automobilístico ou externos do setor automobilístico, bolas e equipamento esportivo ou como revestimento de pisos, particularmente para superfícies esportivas, pistas de corrida, quadras esportivas, áreas de recreação infantil e calçadas.

[00126] Dá-se preferência ao uso de uma espuma de esferas de acordo com a presente invenção para a produção de corpos moldados para solas intermediárias de calçados, solas internas de calçados, solas externas de calçados ou elementos acolchoados para calçados. O calçado no presente é preferencialmente calçado para uso externo, calçado esportivo, sandália, bota ou calçado de segurança, de preferência específica calçado esportivo.

[00127] A presente invenção também fornece adequadamente um corpo moldado, em que o corpo moldado é uma sola externa de calçados, preferencialmente calçados para uso externo, calçados esportivos, sandálias, botas ou calçados de segurança, de preferência específica calçados esportivos.

[00128] A presente invenção também fornece adequadamente um corpo moldado, em que o corpo moldado é uma sola intermediária de calçados, preferencialmente calçados para uso externo, calçados esportivos, sandálias, botas ou calçados de segurança, de preferência específica calçados esportivos.

[00129] A presente invenção também fornece adequadamente um corpo moldado, em que o corpo moldado é uma palmilha de calçados, preferencialmente calçados para uso externo, calçados esportivos, sandálias, botas ou calçados de segurança, de preferência específica calçados esportivos.

[00130] A presente invenção também fornece adequadamente um corpo moldado, em que o corpo moldado é um elemento acolchoado de calçados, preferencialmente calçados para uso externo, calçados esportivos, sandálias, botas ou calçados de segurança, de preferência específica calçados esportivos.

[00131] O elemento acolchoado do presente pode ser utilizado, por exemplo, na região do calcanhar ou na região frontal do pé.

[00132] A presente invenção também fornece, portanto, um calçado no qual o corpo moldado de acordo com a presente invenção é utilizado como sola interna, sola intermediária ou acolchoamento, por exemplo, na região do calcanhar ou na região frontal do pé, em que o calçado é preferencialmente um calçado para uso externo, calçado esportivo, sandália, bota ou calçado de segurança, de preferência específica calçado esportivo.

[00133] Realizações ilustrativas da presente invenção são relacionadas abaixo, mas não restringem a presente invenção. Particularmente, a presente invenção também engloba realizações que resultam das dependências indicadas abaixo, sendo, portanto, combinações:

1. Espuma de esferas produzida com uma composição (Z) que compreende:

a. 60 a 95% em peso de poliuretano termoplástico como componente I;

b. 5 a 40% em peso do polímero de estireno com módulo de elasticidade abaixo de 2700 MPa como componente II; e

- em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

[00134] 2. Espuma de esferas de acordo com a realização 1, que compreende:

a. 65 a 95% em peso de poliuretano termoplástico como

componente I;

b. 5 a 35% em peso do polímero de estireno como componente II; e

em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

[00135] 3. Espuma de esferas de acordo com a realização 1, que compreende:

a. 80 a 85% em peso de poliuretano termoplástico como componente I; e

b. 15 a 20% em peso de material II como componente II;  
- em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso;

[00136] 4. Espuma de esferas de acordo com qualquer das realizações 1 a 3, em que o polímero de estireno é poliestireno de alto impacto (HIPS);

[00137] 5. Espuma de esferas de acordo com qualquer das realizações 1 a 4, em que o diâmetro médio das esferas de espuma é de 0,2 a 20;

[00138] 6. Espuma de esferas de acordo com qualquer das realizações 1 a 4, em que o diâmetro médio das esferas de espuma é de 0,5 a 15 mm;

[00139] 7. Processo de produção de corpos moldados elaborados com espumas de esferas conforme definido em qualquer das realizações 1 a 6, que compreende:

i. fornecimento de uma composição (Z) de acordo com a presente invenção;

ii. impregnação da composição com um agente de expansão sob pressão; e

iii. expansão da composição por meio de redução da pressão;

[00140] 8. Corpo moldado elaborado com espuma de esferas conforme definido em qualquer das realizações 1 a 6;

[00141] 9. Corpo moldado elaborado com espuma de esferas conforme definido em qualquer das realizações 1 a 6, em que a resistência à tensão do corpo moldado é de mais de 600 kPa;

[00142] 10. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 ou 9, em que o alongamento de ruptura é de mais de 100%;

[00143] 11. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8, 9 ou 10, em que a tensão de compressão em compressão de 10% é de mais de 15 kPa;

[00144] 12. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 11, em que a densidade do corpo moldado é de 75 a 375 kg/m<sup>3</sup>.

[00145] 13. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 12, em que a densidade do corpo moldado é de 100 a 300 kg/m<sup>3</sup>.

[00146] 14. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 13, em que a densidade do corpo moldado é de 150 a 200 kg/m<sup>3</sup>.

[00147] 15. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 14, em que a resiliência de recuperação do corpo moldado é de mais de 55%.

[00148] 16. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 15, em que a razão entre a densidade da modelagem e a densidade aparente da espuma de esferas é de 1,5 a 2,5.

[00149] 17. Corpo moldado preparado com espuma de esferas de acordo com qualquer das realizações 8 a 16, em que a razão entre

a densidade da modelagem e a densidade aparente da espuma de esferas é de 1,8 a 2,0.

[00150] 18. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 17, em que o corpo moldado é uma sola intermediária para calçados.

[00151] 19. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 17, em que o corpo moldado é uma palmilha para calçados.

[00152] 20. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 17, em que o corpo moldado é um elemento de acolchoamento para calçados.

[00153] 21. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 17, em que o calçado é um calçado para uso externo, calçado esportivo, sandália, bota ou calçado de segurança.

[00154] 22. Corpo moldado de acordo com qualquer das realizações 8 a 17, em que o calçado é um calçado esportivo.

[00155] 23. Processo de produção de corpo moldado conforme definido em qualquer das realizações 8 a 17, que compreende:

i. introdução das esferas de espuma em um molde apropriado; e

ii. fusão das esferas de espuma da etapa (i).

[00156] 24. Processo de acordo com a reivindicação 23, em que a fusão da etapa (ii) é atingida em molde fechado.

[00157] 25. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 23 ou 24, em que a fusão da etapa (ii) é atingida por meio de vapor, ar quente ou alta radiação de energia.

[00158] 26. Calçado que compreende um corpo moldado conforme definido em qualquer das realizações 8 a 17.

[00159] 27. Calçado de acordo com a realização 26, em

que o calçado é um calçado para uso externo, calçado esportivo, sandália, bota ou calçado de segurança.

[00160] 28. Calçado de acordo com a realização 26, em que o calçado é um calçado esportivo.

[00161] 29. Uso de espuma de esferas conforme definido em qualquer das realizações 1 a 6 para produção de corpos moldados conforme definido em qualquer das realizações 8 a 17 para solas intermediárias de calçados, solas internas de calçados, solas externas de calçados, elementos de acolchoamento para calçados, selins de bicicleta, pneus de bicicleta, elementos amortecedores, acolchoamento, colchões, forrações, apoios, filmes protetores, componentes internos do setor automotivo ou externos do setor automotivo, bolas e equipamento esportivo ou como revestimento de pisos.

[00162] 30. Uso de acordo com a realização 29 para solas intermediárias de calçados, solas internas de calçados, solas externas de calçados ou elementos de acolchoamento para calçados.

[00163] 31. Uso de acordo com a realização 30, em que o calçado é um calçado esportivo.

[00164] Os exemplos abaixo servem para ilustrar a presente invenção, mas não restringem, de nenhuma forma, o objeto da presente invenção.

#### **EXEMPLOS**

[00165] As esferas expandidas elaboradas com poliuretano termoplástico e poliestireno modificado por impacto foram produzidas utilizando-se um extrusor de roscas gêmeas com diâmetro de rosca de 44 mm e razão entre comprimento e diâmetro de 42 com bomba de fusão conectada, válvula de desvio com trocador de tela, molde de peletização e sistema de peletização subaquático. Segundo as orientações de processamento, o

poliuretano termoplástico foi seco por três horas a 80 °C antes do uso, a fim de obter teor de umidade residual de menos de 0,02% em peso. A fim de evitar a introdução de umidade através do poliestireno modificado por impacto, cujas quantidades utilizadas foram também significativas, este foi seco de forma similar por 3 h a 80 °C até teor de umidade residual de menos de 0,05% em peso. 0,6% em peso, com base no poliuretano termoplástico utilizado, de poliuretano termoplástico ao qual se havia misturado 4,4'-di-isocianato de difenilmetano com funcionalidade média de 2,05 em um processo de extrusão separado foram adicionados a cada exemplo, em conjunto com os dois componentes acima mencionados.

[00166] O poliuretano termoplástico utilizado foi TPU com base em éter da BASF (Elastollan 1180 A) com dureza Shore 80 A de acordo com a folha de informações. O poliestireno modificado por impacto utilizado foi Styrolution PS 485N da Ineos com módulo de elasticidade de 1650 MPa medido no teste de tensão de acordo com a folha informativa.

[00167] O poliuretano termoplástico, o poliestireno modificado por impacto e também o poliuretano termoplástico ao qual foram misturados 4,4'-di-isocianatos de difenilmetano foram respectivamente medidos separadamente na entrada do extrusor de roscas gêmeas por meio de dispositivos de medição gravimétrica.

[00168] A Tabela 1 relaciona as proporções em peso do poliuretano termoplástico, incluindo o poliuretano termoplástico ao qual havia sido misturado 4,4'-di-isocianato de difenilmetano e o poliestireno modificado por impacto.

#### **TABELA 1**

[00169] Proporções em peso de poliuretano termoplástico e poliestireno modificado por impacto nos exemplos:

Exemplo (E)	Elastollan 1180 A (% em peso)	Styrolution PS 485N (% em peso)
E1	90	10
E2	95	5
E3	92,5	7,5
E4	90	10
E5	87,5	12,5
E6	85	15
E7	80	20

[00170] Os materiais foram medidos na entrada do extrusor de roscas gêmeas, fundidos e misturados entre si em seguida. Após a mistura, adicionou-se uma mistura de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> como agente de expansão. Durante a passagem através do restante do comprimento do extrusor, o agente de expansão e o polímero fundido foram misturados entre si para formar uma mistura homogênea. O rendimento total do extrusor, incluindo TPU, o TPU ao qual havia sido adicionado 4,4'-di-isocianato de difenilmetano com funcionalidade média de 2,05 em um processo de extrusão separado, o poliestireno modificado por impacto e os agentes de expansão, foi de 80 kg/h.

[00171] Utilizou-se em seguida uma bomba de engrenagem (GP) para forçar a mistura fundida por meio de uma válvula de desvio (DV) com trocador de tela para um molde de peletização (PD) e a mencionada mistura foi picada na câmara de corte do sistema de peletização subaquática (UP) para gerar pelotas, transportada pela água pressurizada com temperatura controlada e expandiu-se em seguida. Utilizou-se um secador centrífugo para garantir a separação das esferas expandidas da água processada.

[00172] A Tabela 2 relaciona as temperaturas dos componentes utilizadas na fabricação. A Tabela 3 exibe as quantidades utilizadas de agente de expansão (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), em que as quantidades são ajustadas em cada caso para fornecer a densidade aparente mais baixa possível. Os dados quantitativos para os

agentes de expansão são baseados no rendimento total de polímero.

**TABELA 2**

[00173] Dados de temperatura dos componentes de fabricação:

	Faixa de temperaturas no extrusor (°C)	Faixa de temperaturas de GP (°C)	Faixa de temperaturas de DV (°C)	Faixa de temperaturas de PD (°C)	Pressão da água em UP (bar)	Temperatura da água em UP (°C)
E1	220 - 170	170	170	220	15	40
E2	220 - 170	155	155	220	15	40
E3	220 - 170	155	155	220	15	40
E4	220 - 170	155	155	220	15	40
E5	220 - 170	155	155	220	15	40
E6	220 - 170	155	155	220	15	40
E7	220 - 170	155	155	220	15	40

**TABELA 3**

[00174] Quantidades adicionadas de agentes de expansão, com base no rendimento total de polímero:

	CO <sub>2</sub> (% em peso)	N <sub>2</sub> (% em peso)
E1	2,2	0,1
E2	1,8	0,1
E3	1,9	0,1
E4	2,0	0,1
E5	2,1	0,1
E6	2,2	0,1
E7	2,45	0,1

[00175] A Tabela 4 relaciona as densidades aparentes das pelotas expandidas resultantes de cada um dos exemplos.

**TABELA 4**

[00176] Densidade aparente atingida para esferas expandidas após tempo de armazenagem de cerca de três horas:

	Densidade aparente (g/l)
E1	128 ± 4
E2	165 ± 3
E3	158 ± 7
E4	162 ± 5
E5	166 ± 5
E6	160 ± 4
E7	165 ± 6

[00177] Literatura mencionada:

- WO 94/20568 A1;
- WO 2007/082838 A1;
- WO 2017/030835 A1;
- WO 2013/153190 A1;
- WO 2010/010010 A1;
- PCT/EP2017/079049;
- *Plastics Additives Handbook*, 5<sup>a</sup> ed., H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Munique, 2001 ([1]), pp. 98-136;
- *Kunststoff-Handbuch Vol. 4, Polystyrol [Plastics handbook, vol. 4, Polystyrene]*, Becker/Braun (1996);
- Saechtling (ed.), *Kunststoff-Taschenbuch [Plastics handbook]*, 27<sup>a</sup> ed., Hanser-Verlag, Munique, 1998, capítulos 3.2.1 e 3.2.4;
- WO 2014/150122 A1;
- WO 2014/150124 A1;
- EP 1979401 B1;
- US 2015/0337102 A1;

- EP 2872309 B1;
- EP 3053732 A; e
- WO 2016/146537 A1.

**REIVINDICAÇÕES**

1. ESPUMA DE ESFERAS produzida com uma composição (Z) caracterizada por compreender:

a. 60 a 95% em peso de poliuretano termoplástico como componente I;

b. 5 a 40% em peso do polímero de estireno com módulo de elasticidade abaixo de 2700 MPa como componente II; e

- em que a totalidade dos componentes I e II fornece 100% em peso.

2. ESPUMA DE ESFERAS de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo polímero de estireno ser poliestireno de alto impacto (HIPS).

3. ESPUMA DE ESFERAS de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo diâmetro médio das esferas de espuma ser de 0,2 a 20 mm.

4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS elaborados com espumas de esferas conforme definido em qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por compreender:

i. fornecimento de uma composição (Z) de acordo com a presente invenção;

ii. impregnação da composição com um agente de expansão sob pressão; e

iii. expansão da composição por meio de redução da pressão.

5. CORPO MOLDADO elaborado com espuma de esferas conforme definido em qualquer das reivindicações 1 a 3 ou espuma de esferas caracterizado por poder ser obtida por meio de um processo conforme definido na reivindicação 4.

6. CORPO MOLDADO elaborado com espuma de esferas conforme definido em qualquer das reivindicações 1 a 3 ou espuma de esferas

que pode ser obtida por meio de um processo conforme definido na reivindicação 4, caracterizado pela resistência à tensão do corpo moldado ser de mais de 600 kPa.

7. CORPO MOLDADO de acordo com qualquer das reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo alongamento de ruptura ser de mais de 100%.

8. CORPO MOLDADO de acordo com qualquer das reivindicações 5, 6 ou 7, caracterizado pela tensão de compressão em compressão de 10% ser de mais de 15 kPa.

9. CORPO MOLDADO de acordo com qualquer das reivindicações 5 a 8, caracterizado pela densidade do corpo moldado ser de 75 a 375 kg/m<sup>3</sup>.

10. CORPO MOLDADO de acordo com qualquer das reivindicações 5 a 9, caracterizado pela resiliência de recuperação do corpo moldado ser de mais de 55%.

11. CORPO MOLDADO de acordo com qualquer das reivindicações 5 a 10, caracterizado pelo corpo moldado ser uma sola intermediária, palmilha ou elemento de acolchoamento para calçados, em que o calçado é calçado para uso externo, calçado esportivo, sandália, bota ou calçado de segurança.

12. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS conforme definido em qualquer das reivindicações 5 a 10, caracterizado por compreender:

- i. introdução das esferas de espuma em um molde apropriado; e
- ii. fusão das esferas de espuma da etapa (i).

13. CALÇADO caracterizado por compreender um corpo moldado conforme definido em qualquer das reivindicações 5 a 10.

14. USO DE ESPUMA DE ESFERAS conforme definido em qualquer das reivindicações 1 a 4 para a produção de corpos moldados conforme definido em qualquer das reivindicações 5 a 10 caracterizado por ser para solas intermediárias de calçados, solas internas de calçados, solas externas de calçados, elementos de acolchoamento para calçados, selins de bicicleta, pneus de bicicleta, elementos amortecedores, acolchoamento, colchões, forrações, apoios, filmes protetores, componentes internos do setor automotivo ou externos do setor automotivo, bolas e equipamento esportivo ou como revestimento de pisos.

15. USO de acordo com a reivindicação 14 caracterizado por ser para solas intermediárias de calçados, solas internas de calçados, solas externas de calçados ou elementos de acolchoamento para calçados.

**RESUMO****“ESPUMA DE ESFERAS, PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CORPOS MOLDADOS, CORPO MOLDADO, CALÇADO E USO DE ESPUMA DE ESFERAS”**

A presente invenção refere-se a espumas de esferas elaboradas com poliuretano termoplástico e polímero de estireno com módulo de elasticidade de menos de 2700 MPa, modelagens com elas produzidas, processos de produção das espumas de esferas e modelagens, bem como ao uso das modelagens para solas intermediárias de sapatos, solas internas de sapatos, solas externas de sapatos, elementos de acolchoamento para sapatos, selins de bicicleta, pneus de bicicleta, elementos amortecedores, acolchoamento, colchões, forrações, apoios, filmes protetores, componentes internos do setor automobilístico ou externos do setor automobilístico, bolas e equipamento esportivo ou como revestimento de pisos.