



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

**(11) PI 0809753-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 09/04/2008**

**(45) Data de Concessão: 30/07/2019**

---

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE POLIURETANO, SOLA DE SAPATO, SISTEMA DE DOIS COMPONENTES APROPRIADO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLIURETANO E SISTEMA DE TRÊS COMPONENTES

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/10; C08G 18/32; C08G 18/36; C08G 18/42.

**(52) CPC:** C08G 18/10; C08G 18/3206; C08G 18/36; C08G 18/4288; C08G 2410/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 11/04/2007 US 60/922,834.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

**(72) Inventor(es):** LUCIANO ZANACCHI; GIUSEPPE VAIRO.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2008059703 de 09/04/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2008/127926 de 23/10/2008

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 08/10/2009

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE POLIURETANO, SOLA DE SAPATO, SISTEMA DE DOIS COMPONENTES APROPRIADO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLIURETANO E SISTEMA DE TRÊS COMPONENTES  
Divulgam-se elastômeros microcelulares de poliuretano baseado em poliéster, apropriados para solas de sapatos, com estabilidade hidrolítica intrínseca, preparados pela reação de um poliisocianato com uma composição reativa com isocianato. Os elastômeros são preparados a partir de um poliisocianato que é um pré-polímero terminado por isocianato contendo um poliéter polioli e a composição reativa com isocianato é um poliéster formado a partir de dímero de ácidos graxos.

"PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE POLIURETANO, SOLA DE SAPATO, SISTEMA DE DOIS COMPONENTES APROPRIADO PARA A PRODUÇÃO DE UM POLIURETANO E SISTEMA DE TRÊS COMPONENTES".

[001] Esta invenção refere-se a um processo para produzir polímeros de poliuretano tendo resistência à hidrólise e a solvente, a formulações para implementar este processo e ao uso de tais polímeros.

[002] Polímero de poliuretano elastomérico microcelular e sólido para aplicações tais como, por exemplo, solas de sapatos, exibem desejavelmente boas propriedades físicas incluindo especialmente resistência à abrasão, flexibilidade e durabilidade. Tipicamente, obtêm-se tais elastômeros por reação de um pré-polímero, que é o produto de reação de um poliéster polioliol ou resina de poliéster e um diisocianato orgânico, com um composto hidroxilado consistindo de pelo menos um poliéster ou poliéter polioliol na presença de um catalisador, agente de expansão e tensoativo. Descreve-se a preparação de polímero de poliuretano por tais procedimentos, por exemplo, nas publicações de patentes E.P. 235.888, E.P. 175733, nas patentes U.S. n.ºs 3.591.532, 3.901.959, 4.647.596 e 4.757.095.

[003] Elastômeros de poliuretano de poliésteres têm boas propriedades físicas, entretanto, eles são sensíveis à água e suas propriedades físicas sofrem de envelhecimento por umidade devido ao ataque hidrolítico na ligação éster. Isto é particularmente desvantajoso quando os elastômeros pretendem formar determinadas solas de sapatos ou quando usados para produzir peças que requeiram uma boa resistência à hidrólise. Elastômeros de uretano baseados em poliéteres não são sensíveis à hidrólise mas sofrem de má resistência aos

solventes polares e possuem, geralmente, propriedades físicas piores.

[004] Para melhorar a resistência à hidrólise de elastômeros de uretano baseados em poliéster, adicionam-se aditivos anti-hidrólise, tais como policarbodiimidas, na formulação para produção de elastômero. Tais aditivos são relativamente caros e, sistematicamente, não melhoram a resistência à hidrólise. Outra abordagem para melhorar resistência à hidrólise de elastômeros de poliéster, divulgada na publicação EP 0 156 665 e na publicação U.S. 2005/0124711, é usar ácidos graxos dimerizados na formulação ou do composto hidroxilado ou do pré-polímero. Quando comparadas com as de poliuretano baseado em éster, as propriedades de elastômeros de poliuretano obtidos a partir de poliésteres polióis de dímeros de ácidos têm propriedades físicas piores.

[005] Ainda há necessidade de se ter um elastômero de poliuretano com resistência à hidrólise intrínseca, resistência a solvente definida em UNI EM 344, e que supere as propriedades físicas, resistência à abrasão, resistência à fadiga, típicas de poliuretano de poliéster.

[006] Portanto, é um objetivo da presente invenção prover elastômeros de poliuretano baseados em poliésteres e poliéteres polióis com o elastômero tendo estabilidade hidrolítica intrínseca melhorada mantendo simultaneamente as características típicas de poliuretanos baseados em poliésteres, tais como resistência à abrasão e a solvente, limite de resistência à tração e resistência à fadiga.

[007] A presente invenção é um processo para preparar um polímero de poliuretano contatando em condições de reação:

(a) um componente isocianato compreendendo um pré-polímero terminado por isocianato tendo um conteúdo de isocianato (NCO) de 2 a 45 por cento em peso onde o pré-polímero é o produto de reação de um excesso estequiométrico de um ou mais di ou poliisocianatos com uma primeira composição de polioliol; (b) uma segunda composição de polioliol; e, opcionalmente, na presença de (c) extensores de cadeia, reticuladores, catalisadores e outros aditivos; sendo que (a), (b) e componentes de (c), quando presentes, são providos num índice de isocianato de 85 a 115; e o polímero total contém um poliéster baseado em um dímero de ácido graxo e/ou dímero de diol graxo numa quantidade de 5 a 30 por cento em peso e o polímero total contém de 5 a 33 por cento em peso de poliéter polioliol; sendo que o poliéster baseado em um dímero de ácido graxo e/ou dímero de diol graxo têm um peso molecular médio de 1.000 a 5.000 daltons e o poliéter polioliol tem uma funcionalidade média de 2 a 8 e um peso equivalente médio de 1.000 a 3.000 daltons.

[008] Noutra incorporação, o pré-polímero de poliuretano é um polímero sólido tendo uma densidade de 1000 a 1200 kg/m<sup>3</sup>.

[009] Numa incorporação adicional, executa-se o processo acima na presença de um agente de expansão para produzir um elastômero microcelular tendo uma densidade de 200 a 1200 kg/m<sup>3</sup>.

[010] Noutra incorporação ainda, mais que 60 por cento em peso do poliéster de dímero de ácido graxo está presente como o componente polioliol (b).

[011] Numa incorporação adicional, o polioliol para a formação do pré-polímero é mais que 60 por cento em peso de

um poliéter poliol.

[012] Já noutra incorporação, o poliol usado na formação do pré-polímero é um poliéter poliol que é uma mistura de (I) pelo menos um diol ou triol tendo um peso molecular de 60 a 300 e (II) pelo menos um polioxialquileno poliol tendo uma funcionalidade média de 2 a 4 e um peso molecular de 3000 a 12000, sendo que a razão das partes em peso de (I):(II) é de 0,01:1 a 0,5:1.

[013] Noutra incorporação, a presente invenção é uma sola de sapato preparada pelo processo descrito acima.

[014] Noutra incorporação, a invenção é um sistema de dois componentes apropriado para a produção de um poliuretano sendo que o sistema compreende um componente isocianato tal como descrito acima e um componente poliol tal como descrito acima.

[015] Noutra incorporação, a invenção é um sistema de três componentes compreendendo um componente isocianato tal como descrito acima, um componente poliol tal como descrito acima e um componente que compreende um extensor de cadeia.

[016] Numa incorporação adicional, a invenção é um elastômero tendo resistência hidrolítica melhorada sendo que o elastômero é formado pela reação dos componentes poliisocianato e poliol acima. Numa incorporação adicional, o elastômero é um poliuretano termofixo ou um poliuretano termoplástico.

[017] A necessidade de se ter um elastômero com a vantagem de poliuretano baseado em éter e baseado em éster sem qualquer desvantagem ainda não está satisfeita. As tentativas para desenvolver tais materiais combinando poliésteres e poliéteres polióis na composição de isocianato,

na composição de polioliol e usando uma combinação dos mesmos, resulta geralmente em má resistência à hidrólise ou resistência a solvente respectivamente se as ligações de éster ou de éter predominarem.

[018] Inesperadamente, reagindo um pré-polímero de isocianato, onde a composição de polioliol do pré-polímero é predominantemente um poliéter polioliol, e a segunda composição de polioliol contendo pelo menos um poliéster polioliol obtido de dímeros de ácidos graxos, o elastômero de poliuretano resultante supera as desvantagens acima.

[019] Quando aqui usado, o termo "polióis" refere-se àqueles materiais tendo pelo menos um grupo contendo um átomo de hidrogênio ativo capaz de sofrer reação com um isocianato. Entre tais compostos preferidos estão materiais tendo pelo menos dois grupos hidroxila primários ou secundários, ou pelo menos dois grupos amina primários ou secundários, ácido carboxílico, ou grupos tiol por molécula. Compostos tendo pelo menos dois grupos hidroxila ou pelo menos dois grupos amina por molécula são especialmente preferidos devido à sua reatividade desejável com poliisocianatos.

[020] Descobriu-se que quando se utiliza como parte do componente polioliol para um elastômero, um poliéster formado de um dímero de ácido graxo e/ou de álcool graxo, os elastômeros microcelulares e sólidos produzidos com tais poliésteres têm estabilidade hidrolítica melhorada mantendo simultaneamente boas propriedades físicas.

[021] Observam-se estas vantagens onde o dímero de ácido graxo está presente na quantidade de 5 a 30 por cento em peso do polímero de poliuretano. Para aplicações em elastômero e em solas de sapatos, prefere-se que o dímero de ácido graxo

está presente em uma quantidade de 6 a 25, preferivelmente de 7 a 20 e mais preferivelmente de 7 a 16 por cento em peso do elastômero.

[022] Para obter propriedades melhoradas do polímero de poliuretano, descobriu-se também que o polímero final inclui de 5 a 30 por cento em peso de um poliéter poliol. Preferivelmente, o produto final contém de 5 a 25 por cento em peso, mais preferivelmente de 7 a 15 por cento em peso ou pelo menos um poliéter poliol. Quando aqui usado, o termo "polímero de poliuretano" é o produto de reação de pelo menos os componentes (a) e (b) descritos acima.

[023] Geralmente, pelo menos 60 por cento em peso do poliéster de dímero de ácido graxo está presente no componente poliol (b). Preferivelmente, pelo menos 70 por cento em peso do poliéster de dímero de ácido graxo no polímero de poliuretano está presente no componente poliol (b) e mais preferivelmente, pelo menos 80 por cento em peso do poliéster de dímero de ácido graxo está presente no componente poliol. Em outras incorporações, o poliéster de dímero de ácido graxo é fornecido em pelo menos 90 por cento em peso no componente poliol (b) e até mesmo em 100 por cento em peso do componente poliol (b). De maneira semelhante, geralmente pelo menos 60 por cento em peso do poliéter poliol presente no polímero de poliuretano é fornecido proveniente do pré-polímero terminado por NCO. Preferivelmente, pelo menos 70 por cento em peso do poliéter poliol no polímero de poliuretano é obtido do pré-polímero, mais preferivelmente pelo menos 75 por cento em peso do componente de pré-polímero. Em outras incorporações, pelo menos 80 por cento em peso do poliéter poliol presente no polímero de poliuretano é

fornecido do pré-polímero e 90 por cento em peso ou mais. Se desejado, todo o poliéter componente pode ser provido do pré-polímero.

[024] Embora os dímeros de ácidos graxos e a combinação com poliéteres aqui descritos sejam particularmente apropriados para a produção de elastômeros de poliuretano, incluindo poliuretanos termofixos e termoplásticos, eles são particularmente aplicáveis na produção de elastômeros microcelulares onde se deseje ter sistemas baseados em poliésteres com resistência à hidrólise aumentada.

[025] O componente poliéster (b) é produzido a partir da reação de condensação de dímeros de ácidos graxos e não-dímeros de ácidos policarboxílicos com um composto poliídrolítico. Os dímeros de ácidos graxos são conhecidos na técnica, vide, por exemplo, publicação US 2005/0124711, a divulgação da qual aqui se incorpora por referência, e em geral são produtos de dimerização de ácidos graxos mono ou polinsaturados e/ou ésteres dos mesmos. Tais dímeros de ácidos graxos de cadeias de alquila de C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub>, preferivelmente de C<sub>12</sub> a C<sub>24</sub>, e mais preferivelmente de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>. Os dímeros de ácidos graxos apropriados para produzir os poliésteres da presente invenção incluem produtos de dimerização de ácido oléico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido palmitoleico e ácido elaídico. Os produtos de dimerização das misturas de ácidos graxos insaturados obtidos na hidrólise de óleos e gorduras naturais, por exemplo, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de oliva, óleo de colza, óleo de sementes de algodão e óleo de sebo, também podem ser usados.

[026] Não-dímeros de ácidos policarboxílicos apropriados



podem ter dois ou mais grupos ácido carboxílico (grupos carboxila), ou um número equivalente de grupos anidrido na base em que um grupo anidrido equivale a dois grupos ácido. Tais ácidos policarboxílicos são bem conhecidos na técnica. Preferivelmente, o ácido policarboxílico contém dois grupos ácido carboxílico.

[027] Exemplos de ácidos policarboxílicos apropriados incluem ácidos dicarboxílicos alifáticos tendo de 2 a 12, preferivelmente de 2 a 8 átomos de carbono no radical alquileno. Estes ácidos incluem, por exemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tais como ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico, ácido succínico ou ácido hexanodióico; ácidos cicloalifáticos tais como ácido hexaidroftálico, ácido 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico e ácido 1,4-ciclo-hexano dicarboxílico; ácidos de alcano insaturado em 1,3- e 1,4- dióicos tais como ácido fumárico e ácido maleico; e ácidos aromáticos tais como ácido ftálico e ácido tereftálico. Os anidridos dos ácidos polibásicos supramencionados tais como anidrido maleico e anidrido ftálico também podem ser usados. Pode-se usar também uma combinação de dois ou mais ácidos polibásicos. Tais combinações de ácidos são obteníveis comercialmente e geralmente compreendem de 19 a 26 por cento em peso de ácido adípico, de 45 a 52 por cento em peso de ácido glutárico, e de 16 a 24 por cento em peso de ácido succínico.

[028] São exemplos de compostos poliídrolílicos apropriados: etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol

e 1,3-/1,4-ciclo-hexano dimetanol. Se forem usados álcoois trifuncionais ou de maior funcionalidade para a fabricação dos poliésteres polióis, para a produção de elastômero para solas de sapatos, sua quantidade será geralmente escolhida de tal modo que a funcionalidade de uma mistura seja no máximo de 2,8, preferivelmente de 2 a 2,3. Numa incorporação, se usa como um glicol componente adicional, o etileno glicol, dietileno glicol, butanodiol, ou uma combinação.

[029] Além dos dímeros de ácidos graxos, usualmente, a dimerização resulta em quantidades variáveis de ácidos graxos oligoméricos, ou ésteres dos mesmos, estando presentes. Produtos obteníveis comercialmente, tais como aqueles obteníveis de Uniqema, têm, geralmente, um conteúdo dicarboxílico (dímero) maior que 60 por cento e até maior que 95 por cento. O conteúdo de trímero é geralmente menor que 40 por cento e preferivelmente está na faixa de 2 a 25 por cento para uso na presente invenção.

[030] Para a presente invenção, a faixa de poliésteres de dímeros de ácidos graxos contém dímeros de ácidos na faixa de 5 a 80 por cento, mais preferivelmente de 10 a 60 por cento, e especialmente de 15 a 40 por cento em peso da composição de poliéster total.

[031] Preferivelmente, o poliéster tem um peso molecular médio numérico na faixa de 1.000 a 5.000, mais preferivelmente de 1.700 a 3.000, particularmente de 1.800 a 2.500 e mais preferivelmente de 1.900 a 2.200. Preferivelmente, o poliéster tem um número de hidroxilas de 10 a 100, preferivelmente de 30 a 80 e mais preferivelmente de 40 a 70 mg de KOH/g. Além disso, o poliéster tem, geralmente, um valor ácido menor que 2, preferivelmente menor

que 1,5, e mais preferivelmente menor que 1,3.

[032] Processos para a produção de poliésteres polióis são bem conhecidos na técnica. Para preparar os poliésteres polióis, o dímero e o não-dímero de ácidos policarboxílicos são policondensados com compostos poliídrolícos. Para remover subprodutos voláteis, os poliésteres polióis podem ser submetidos à destilação em pressão reduzida, extração com um gás inerte, a vácuo, etc.

[033] Os pré-polímeros de poliuretano usados na produção dos elastômeros da presente invenção incluem um componente poliisocianato e um componente reativo com isocianato também conhecido como um material contendo hidrogênio ativo ou poliál. O termo "poliuretano" inclui polímeros contendo ligações conhecidas daqueles habilitados na técnica associadas com a formação de um poliuretano, tais como uréia ou poliuréias, alofonato, biureto, etc.

[034] O componente poliisocianato das formulações de pré-polímeros da presente invenção podem ser vantajosamente selecionados de poliisocianatos orgânicos, poliisocianatos modificados, e misturas dos mesmos, e incluem isocianatos alifáticos, aromáticos e cicloalifáticos. Os poliisocianatos aromáticos incluem, por exemplo, diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno (TDI) e as misturas isoméricas correspondentes; diisocianato de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difênil metano (MDI) e as misturas isoméricas correspondentes; poliisocianatos de poli(fênil metileno) (PMDI); e misturas dos anteriores. Exemplos de compostos isocianatos alifáticos e cicloalifáticos incluem diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI); diisocianato de isoforona (IPDI); diisocianato de 1,4-tetrametileno; 1-isocianato-3,5,5-trimetil-1-3-isocianato-

metil-ciclo-hexano, diisocianato de 2,4- e 2,6-hexaidro-tolueno, as misturas isoméricas dos mesmos; diisocianato de 4,4'-, 2,2'- e 2,4'-diciclo-hexil metano, as formas isoméricas dos mesmos; diisocianato de 1,3-tetrametileno xileno; diisocianato de norbano; e 1,3- e 1,4-bis(isocianato metil)ciclo-hexano também podem ser usados com a presente invenção. Pode-se usar também misturas de isocianatos aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos.

[035] O componente poliisocianato das formulações da presente invenção também pode incluir os chamados isocianatos multifuncionais modificados, isto é, produtos que se obtêm através de reações químicas dos diisocianatos e/ou poliisocianatos acima. São exemplares poliisocianatos contendo ésteres, uréias, biuretos, alofanatos, carbodiimidas e/ou uretoniminas; diisocianatos ou poliisocianatos contendo grupo isocianurato e/ou uretano.

[036] Numa incorporação preferida, os pré-polímeros terminados por isocianato são preparados com 4,4'-MDI, ou outras misturas de MDI contendo uma porção substancial do isômero 4,4' ou MDI modificado descritos acima. Preferivelmente o MDI contém 90 e mais preferivelmente mais que 95 por cento em peso do isômero 4,4'.

[037] O componente polioliol para produzir um pré-polímero, ou que pode compreender parte da porção polioliol (b) pode ser selecionado de poliéteres polióis, poliésteres polióis (pode haver poliésteres diferentes do poliéster de dímero de ácido graxo, resinas de acetal terminado por poli-hidroxila, aminas terminadas por hidroxila e poliaminas). Exemplos destes e de outros materiais reativos com isocianatos apropriados estão descritos mais completamente na patente U.S. nº 4.394.491.

Polióis alternativos que podem ser usados incluem polióis baseados de poli(carbonato de alquilenos) e polióis baseados em polifosfatos.

[038] Os poliéteres polióis apropriados incluem aqueles tendo uma funcionalidade nominal de 2 a 8, preferivelmente de 2 a 6 e mais preferivelmente de 2 a 4. Pode-se usar uma mistura de polióis e tal mistura terá, geralmente, uma funcionalidade média de 2 a 4 e mais preferivelmente de 2 a 3. O peso equivalente médio do polioliol ou de mistura de polioliol é geralmente de 1.000 a 3.000, preferivelmente de 1.100 a 2.500 e mais preferivelmente de 1.200 a 2.200. Tipicamente, tais poliésteres polióis podem ser obtidos por reação de um iniciador contendo hidrogênio ativo com uma quantidade de um ou mais óxidos de alquilenos para dar um produto de natureza hidroxílica e peso equivalente desejados. Geralmente, tais óxidos de alquilenos são óxidos de alquilenos de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> e incluem óxido de butilenos, óxido de etileno e óxido de propileno ou uma mistura dos mesmos. Os iniciadores exemplares para poliéteres polióis incluem, por exemplo, etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, dietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, poli(glicol etilênico), poli(glicol propilênico), 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarose, neopentil glicol, 1,2-propileno glicol, trimetilolpropano, 2,5-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, etileno glicol, trietileno glicol, 9(1)-hidroximetil octadecanol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclo-hexano, 8,8-bis(hidroximetil)tríciclo[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]deceno, álcool DIMEROL (diol de 36 carbonos obtenível de Henkel Corporation), 9,9(10,10)-bis(hidroximetil)octadecanol, 1,2,6-hexanotriol, e

combinação dos mesmos. Os catalisadores para produção de poliéteres polióis podem ser aniônicos ou catiônicos, com catalisadores tais como KOH, CsOH, trifluoreto de boro, um catalisador de complexo de cianeto metálico duplo (DCM) tal como hexacianocobaltato de zinco ou composto de fosfazênio quaternário.

[039] Outros iniciadores para poliéteres polióis incluem compostos lineares e cíclicos contendo uma amina. Iniciadores de poliaminas exemplares incluem etilenodiamina, neopentildiamina, 1,6-diamino-hexano, bis aminometil triciclodecano, bis amino ciclo-hexano, dietileno triamina, bis-3-aminopropil metilamina, trietileno tetramina, vários isômeros de tolueno diamina, difenil metano diamina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetil-etanolamina, 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina, N,N-dimetil-dipropileno-triamina, aminopropil-imidazol.

[040] Polilactonas polióis também podem ser suados e são em natureza di, tri ou tetraidroxílicos. Tais polióis são preparados pela reação de um monômero de lactona, por exemplo,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona,  $\epsilon$ -metil- $\epsilon$ -caprolactona,  $\xi$ -enantolactona, com um iniciador que tenha grupos contendo hidrogênio ativo, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, propanodióis, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano. A produção de tais polióis é conhecida na técnica, vide, por exemplo, as patentes U.S. nºs 3.169.945, 3.248.417, 3.021.309 a 3.021.317. Lactonas polióis preferidos são  $\epsilon$ -caprolactonas polióis com funcionalidade di, tri, e tetra hidroxila.

[041] Numa incorporação, pode-se adicionar pelo menos um

poliol que contém atividade autocatalítica e pode substituir uma porção ou toda a amina e/ou catalisador organometálico geralmente usado na produção de espumas de poliuretano. Alternativamente, tais polióis autocatalíticos podem ser adicionados para melhorar o tempo de desmoldagem. Quando usados, tais polióis autocatalíticos, geralmente, são parte da mistura do segundo componente poliol.

[042] Divulgam-se tais polióis autocatalíticos em EP 539.819, nas patentes U.S. nºs 5.672.636, 3.428.708, 5.482.979 e 5.476.969, e em WO 01/58.976.

[043] Poliésteres que podem ser usados além daqueles contendo dímeros de ácidos graxos são os produtos de condensação de um ácido policarboxílico e composto poliidroxílico descritos acima para produzir os poliésteres de dímeros de ácidos graxos.

[044] Numa incorporação, uma porção do poliéter no pré-polímero é um diol ou triol tendo um peso molecular de 60 a 300 para formar um pré-polímero terminado por isocianato de segmento mole tal como divulgado na patente U.S. nº 5.418.259. Para a presente invenção, para formar um pré-polímero de segmento mole, o poliol é uma mistura de (a) pelo menos um diol ou triol tendo um peso molecular de 60 a 300 e (b) pelo menos um polioxialquileno poliol tendo uma funcionalidade média de 2 a 4 e um peso molecular de 3000 a 12.000 sendo que a razão de partes em peso de (a):(b) é de 0,01:1 a 0,5:1. Numa incorporação adicional, o pré-polímero é um pré-polímero de segmento mole tal como descrito acima.

[045] Os pré-polímeros terminados por isocianatos para uso na presente invenção são preparado por procedimentos-padrão bem conhecidos de uma pessoa habilitada na técnica e

tais como divulgados nas patentes U.S. n°s 4.294.951, 4.555.562, 4.182.825 ou na publicação PCT WO 2004074343. Tipicamente, os componentes são misturados juntos e aquecidos para promover reação dos polióis e do poliisocianato. A temperatura de reação estará comumente dentro dos limites da faixa de 30°C a 150°C; uma faixa mais preferida é de 60°C a 100°C. Vantajosamente executa-se a reação numa atmosfera livre de umidade. Um gás inerte tais como nitrogênio, argônio ou similares, pode ser usado para cobrir a mistura reagente. Se desejado, um solvente inerte pode ser usado durante a preparação do pré-polímero, embora não seja necessário nenhum. Também pode ser usado um catalisador para promover a formação de ligações uretano.

[046] Usa-se o isocianato em excesso estequiométrico e reage com o componente polioliol usando técnicas convencionais de reação de pré-polímero para preparar pré-polímeros tendo de 2 a 45 por cento em peso de grupos NCO livres. Para produzir elastômeros para solas de sapatos com isocianatos aromáticos, os pré-polímeros têm, geralmente de 2 a 30 por cento em peso de grupos NCO livres, preferivelmente de 5 a 25 por cento em peso, e mais preferivelmente de 10 a 25 por cento em peso.

[047] Além dos polióis aqui descritos acima, outros polióis apropriados que podem estar presentes no segundo componente polioliol incluem os chamados polióis poliméricos tais como descritos na patente U.S. n° 4.394.491. Entre os polióis poliméricos úteis estão dispersões de polímero, especialmente monômeros de vinila, particularmente copolímeros de estireno/acrilonitrila, numa fase contínua de poliéter polioliol, poliéster polioliol ou uma mistura de



poliéteres e poliésteres polióis. Igualmente úteis são polióis de poliadição de poliisocianato (PIPA) (dispersões de partículas de poliuréia/poliuretano num polioliol) e a dispersão de poliuréia em polioliol, tais como, polióis de poli-Harnstoff (PHD). Tais polióis estão descritos em "Polyurethane Handbook", por G. Oertel, Hanser publishers. Os polióis de copolímero do tipo vinílico estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 4.390.645, 4.463.107, 4.148.840 e 4.574.137.

[048] É possível também usar um ou mais extensores de cadeia para a produção de elastômeros e polímeros de poliuretano da presente invenção. A presença de um agente extensor de cadeia provê propriedades físicas desejáveis do polímero resultante. Os extensores de cadeia podem ser misturados com o componente polioliol (II) ou podem estar presentes como uma corrente separada durante a formação do polímero de poliuretano. Para os propósitos desta invenção, um extensor de cadeia é um material tendo dois grupos reativos com isocianato por molécula e um peso equivalente por grupo reativo com isocianato menor que 400, preferivelmente menor que 300 e especialmente de 31 a 125 daltons. Representantes de agentes extensores de cadeia apropriados incluem álcoois poliídricos, diaminas alifáticas incluindo polioxialquileno aminas, diaminas aromáticas e misturas dos mesmos. Os grupos reativos com isocianato são preferivelmente grupos hidroxila, amina alifática ou aromática primária ou amina alifática ou aromática secundária. Os extensores de cadeia representativos incluem, etileno glicol, dietileno glicol, 1,3-propano diol, 1,3- ou 1,4-butanodiol, dipropileno glicol, 1,2- e 1,3-butileno

glicol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, tripropileno glicol, etilenodiamina, 1,4-butileno diamina, 1,6-hexametileno diamina, fenileno diamina, 1,5-pentanodiol, bis(3-cloro-4-aminofenil)metano, 3,3'-dicloro-4,4-diamino fenil metano, 4,4'-diamino difenil metano, bisfenol A, bisfenol F, 1,3-propano di-p-aminobenzeno, metileno bis orto cloro anilina (MOCA), 1,3-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 2,4-diamino-3,5-dietil tolueno, 1,3-ciclo-hexano dimetanol, 1,4-ciclo-hexano dimetanol, e misturas dos mesmos. Se usados, os extensores de cadeia estão tipicamente presentes numa quantidade de 0,5 a 20, especialmente de 2 a 16 partes em peso por 100 partes em peso do componente polioliol. Tais extensores de cadeia são geralmente adicionados na produção de elastômeros.

[049] Nas formulações para a produção de polímeros de poliuretano da presente invenção também podem ser incluídos reticuladores. Para os propósitos desta invenção "reticuladores" são materiais tendo três ou mais grupos reativos com isocianato por molécula e um peso equivalente por grupo reativo com isocianato menor que 400. Preferivelmente, os reticuladores contêm de 3 a 8, especialmente de 3 a 4 grupos hidroxila, amina primária ou amina secundária por molécula e têm um peso equivalente de 30 a 200, especialmente de 50 a 125. Exemplos de reticuladores apropriados incluem dietanolamina, trietanolamina, mono, di ou tri(isopropanol)amina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol. Se usados, quantidades apropriadas de reticuladores são de 0,1 a 1 parte em peso, especialmente de 0,25 a 0,5 parte em peso por 100 partes em peso de polióis.

[050] De modo geral, preparam-se elastômeros de densidade reduzida n presença de um agente de expansão. O agente de expansão está presente numa quantidade eficaz para produzir a densidade desejada, geralmente na faixa de 200 kg/m<sup>3</sup> a 1200 kg/m<sup>3</sup>. Quando a sola de sapato consiste de duas ou mais camadas, cada sola terá geralmente uma camada de uso compacta com uma densidade de 900 a 1180 kg/m<sup>3</sup> e uma camada de conforto tendo uma densidade de 300 a 500 kg/m<sup>3</sup>. Quando se usa água como agente de expansão, a quantidade de água pode estar tipicamente presente de 0,01 parte a 2,0 partes e preferivelmente de 0,05 a 1,5 partes em peso do segundo componente polioliol. Mais preferivelmente a água está presente de 0,05 a 1,0 parte em peso por 100 partes em peso do segundo componente polioliol.

[051] Além da água, outros líquidos de baixos pontos de ebulição podem ser usados como agentes de expansão. Geralmente tal líquido é um composto orgânico inerte que pode vaporizar sob a influência do calor liberado pela reação e tipicamente tem um ponto de ebulição abaixo de 100°C. Exemplos de compostos orgânicos apropriados incluem hidrocarbonetos halogenados tais como, por exemplo, cloreto de metileno, tricloro fluoro metano, trans-1,2-dicloro-etano, dicloro difluoro metano, dicloro fluoro metano, dicloro tetrafluoro metano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoro etano, 1,1,1-tricloro etano, 1,1,1-tricloro difluoro etano, 1,1,1-tricloro fluoro etano, 1,1,1,2-tetrafluoro etano (134a), 1,1,1,3,3-pentafluoro butano (365mfc), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoro propano (HFA 227), 1,1,1-3,3-pentafluoro propano (245fa), formato de metila, e misturas dos mesmos. Podem-se usar misturas destes líquidos de baixos pontos de ebulição

entre si ou com outros hidrocarbonetos tais como, por exemplo, pentano (ciclopentano, isopentano, n-pentano), ou gases de arraste tais como ar, nitrogênio ou dióxido de carbono. Na ausência dos tipos acima mencionados de líquidos de baixos pontos de ebulição, hidrocarbonetos e gases de arraste também podem estar presentes. Carbamatos, tais como divulgados nas patentes U.S. nºs 5.789.451 e 6.316.662 e em EP 1 097 954, que liberam dióxido de carbono durante o processo de formação de espuma, também podem ser usados para prover um agente de expansão físico. Tipicamente, quando presentes tais agentes de expansão físicos são usados numa quantidade de 0,1 a 10, preferivelmente de 1 a 8 e mais preferivelmente de 1,5 a 6 por cento em peso do peso total do segundo componente polioliol e agente extensor de cadeia/agente reticulador presentes. Pode-se usar uma combinação de água e agentes de expansão físicos.

[052] A razão do componente isocianato (a) para a soma da composição de segundo polioliol (b) e extensores de cadeia e/ou reticuladores quando presentes, está, preferivelmente num índice de isocianato de 95 a 105. Define-se índice de isocianato como 100 vezes a razão de grupos NCO para hidrogênios reativos contidos na mistura reagente.

[053] Quando se prepara o polímero de poliuretano de acordo com a invenção, opcionalmente, mas vantajosamente, há aditivos adicionais presentes incluindo catalisadores, tensoativos, cargas, pigmentos, retardadores de chama, antioxidantes, e agentes antiestáticos. Tal aditivo pode ser misturado com o componente polioliol (II) ou pode ser adicionado numa corrente separa para um coletor de misturação. O uso de tais aditivos é bem conhecido na técnica e se fazem

referências na mesma para este propósito.

[054] Catalisadores apropriados incluem amins terciárias e compostos organometálicos tal como descrito na patente U.S. nº 4.495.081. Quando se usa uma amina catalisadora vantajosamente ela está presente de 0,1 a 3, preferivelmente de 0,1 a 1 e mais preferivelmente de 0,4 a 0,8 por cento em peso no peso total de poliol e agente extensor de cadeia opcional. Quando o catalisador é um catalisador organometálico, vantajosamente ele está presente de 0,001 a 0,2, preferivelmente de 0,002 a 0,1 e mais preferivelmente de 0,01 a 0,05 por cento em peso no peso total de poliol e agente extensor de cadeia opcional. No caso de amins catalisadoras, os catalisadores particularmente úteis incluem: trietileno diamina, bis(N,N-dimetilamino etil)éter e di(N,N-dimetilamino etil)amina; e no caso de catalisadores organometálicos incluem: octoato estanoso, dilaurato de dibutil estanho e diacetato de dibutil estanho. Podem ser empregadas, vantajosamente, combinações de amins catalisadoras e catalisadores organometálicos.

[055] Os tensoativos apropriados incluem os diversos tensoativos de silicone, preferivelmente aqueles que são copolímeros de blocos de um polissiloxano e um polioxialquileno. São exemplos de tais tensoativos os produtos DC-193 e Q4-3667 obteníveis de Dow Corning, TEGOSTAB B8950 obtenível de Goldschmidt, e GE L6900. Quando presentes, a quantidade de tensoativos vantajosamente empregada é de 0,1 a 2, e preferivelmente de 0,2 a 1,3 por cento em peso no peso total de poliol e agente extensor de cadeia opcional. Outros tensoativos apropriados incluem também tensoativos não contendo silicone, tais como poli(óxidos de alquileno).

[056] Cargas e pigmentos apropriados incluem, por exemplo, carbonato de cálcio, grafite, negro de fumo, dióxido de titânio, óxido de ferro, micro-esferas, alumina triidratada, volastonita, fibras de vidro preparadas fragmentadas ou contínuas, poliésteres e outras fibras poliméricas.

[057] O polímero de poliuretano preparado de acordo com o processo desta invenção é um polímero de poliuretano microcelular ou sólido. Tipicamente, prepara-se tal polímero misturando intimamente os componentes reagentes em temperatura ambiente ou numa temperatura ligeiramente elevada por um curto período e depois vertendo a mistura resultante num molde aberto, ou injetando a mistura resultante num molde fechado, que em ambos os casos está aquecido. A mistura ao reagir toma a forma do molde ao produzir um polímero de poliuretano de uma estrutura predefinida, que pode então, quando suficientemente curado, ser removido do molde com um risco mínimo de ocorrência de deformação maior que a permitida para sua aplicação final pretendida. As condições apropriadas para promover a cura do polímero incluem uma temperatura de molde tipicamente de 20°C a 150°C, preferivelmente de 35°C a 75°C, e mais preferivelmente de 45°C a 55°C. De modo geral, tais temperaturas permitem que o polímero suficientemente curado seja retirado do molde tipicamente em 1 a 10 minutos e mais tipicamente de 1 a 5 minutos após misturação íntima dos reagentes. As condições ótimas de cura dependerão dos componentes particulares incluindo catalisadores e quantidades usadas na preparação do polímero e também do tamanho e da forma do artigo manufaturado.

[058] Os elastômeros de acordo com a invenção são particularmente apropriados para uso em aplicações onde se requerem boas propriedades de fadiga e absorção de energia e um bom comportamento elastomérico por toda uma ampla faixa de temperatura, por exemplo, na indústria automotiva e de calçados. Os elastômeros podem ser usados como solas internas, intermediárias e externas de sapatos e botas e em volantes de automóveis, esteiras de isolamento acústico, fechos herméticos de filtros de ar e revestimentos de painéis de instrumentos.

[059] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, mas não têm a intenção de limitar a abrangência da mesma. Todas as partes e porcentagens estão em peso salvo se indicado diferentemente. Salvo se declarado contrariamente, todos os pesos moleculares aqui expressos são pesos moleculares médios ponderais.

[060] Segue uma descrição das matérias-primas usadas nos exemplos.

[061] O Aditivo A é CATAFOR A, um etossulfato quaternário dissolvido em MEG obtenível de Rhodia.

[062] O Catalisador A é o catalisador DABCO\*33 LM, trietilenodiamina, 33 por cento em etileno glicol obtenível de Air Products. DABCO é uma denominação comercial de Air Products.

[063] O Catalisador B é o catalisador DABCO 33 LB, trietilenodiamina, 33 por cento em butanodiol obtenível de Air Products.

[064] O Catalisador C é dilaurato de dibutila, obtenível de Air Products como catalisador DABCO T-12.

[065] MEG é etileno glicol.

[066] DEG é dietileno glicol.

[067] BD é 1,4-butanodiol.

[068] PRIPOL 1027 é um ácido graxo dimerizado obtenível de Uniqema, (1-3 por cento de monômero, 75-80 por cento de dímero, 18-22 por cento de trímero).

[069] Diol Dimerizado A é um poliéster polioliol preparado a partir de dímeros de ácidos graxos (PRIPOL 1027), não-dímeros de ácidos (adípico, glutárico e succínico) e BD; OH= 47 mg de KOH/g, acidez menor que 1 mg de KOH/g, preparado num reator de laboratório de 50 litros por método de extração com nitrogênio. Obtém-se a mistura dos ácidos adípico, glutárico e succínico de Rhodia e se informa que a mistura tem faixas de porcentagens em peso dos ácidos de 19-26, 45-52 e 16-24, respectivamente.

[070] Diol Dimerizado B é um poliéster polioliol preparado a partir de dímeros de ácidos graxos (PRIPOL 1027), não-dímeros de ácidos (adípico, glutárico e succínico) e DEG; OH= 57 mg de KOH/g, acidez menor que 1 mg de KOH/g, preparado num reator de laboratório de 50 litros por extração com nitrogênio.

[071] VORALAST\* GS 795 é um pré-polímero baseado em MDI e poli adipato de MEG/DEG polióis; NCO= 18,3 por cento, obtenível de The Dow Chemical Company.

[072] VORALAST GS 745 é um pré-polímero baseado em MDI e poli adipato de MEG/DEG polióis; NCO= 18 por cento, obtenível de The Dow Chemical Company (TDCC).

[073] VORALAST GT 999 é um pré-polímero baseado em MDI e poli adipato de MEG/DEG polióis; NCO= 18,3 por cento, obtenível de TDCC.

[074] ISONATE\*M 342 é um pré-polímero de MDI/poliéter,



NCO= 23 por cento obtenível de TDCC.

[075] VORALAST GT 5010 é um pré-polímero de MDI/poliéter, NCO= 20,8 por cento obtenível de TDCC.

[076] VORALAST GP 3100 é um poliéster diol de  $M_w$  2000 produzido a partir de ácido adípico, etileno glicol e dietileno glicol, obtenível de TDCC.

[077] VORANOL\*EP 1900 é um copolímero de PO/EO diol de  $M_w$  4000, obtenível de TDCC.

[078] \*VORALAST, ISONATE E VORANOL são todas denominações comerciais de The Dow Chemical Company.

[079] Obtêm-se as placas de teste de poliéster poliuretano reagindo os componentes isocianato e polioliol usando uma máquina de baixa pressão. A máquina é equipada com tanques separados para os componentes isocianato e polioliol, bombas dosadoras e uma cabeça de misturação. Os componentes são dosados, misturados e vertidos num molde, ou de 20 x 20 x 0,6 cm ou de 20 x 20 x 1 cm.

[080] Medem-se limite de resistência à tração, resistência à elongação na ruptura e à fadiga por flexão de acordo com o método de teste DIN 53543; mede-se a densidade de acordo com ISO 845; e mede-se a resistência à abrasão de acordo com DIN 53516.

[081] De acordo com UNI EN344, executou-se envelhecimento de hidrólise a 70°C, 100 por cento de umidade relativa, e testou-se resistência a solvente por imersão de amostra em 2,2,4-trimetil-pentano (isooctano) por  $(22 \pm 0,25)$  horas e medindo o aumento de volume.

#### Comparativos C1-C3

[082] Os Exemplos C1-C3 são comparativos e possuem as formulações dadas nas Tabelas 1-3.

[083] Exemplo C1: Sistema poliéster

Tabela 1

Exemplo C1	
Isocianato	pbw*
VORALAST™ GS 795	59
Poliol	
VORALAST™ GP 3100	94,5
MEG	4,1
Catalisador A	1,4

\*pbw é partes em peso.

[084] Exemplo C2: Sistema poliéter

Tabela 2

Exemplo C2	
Isocianato	pbw
ISONATE™ M 342	43
Poliol	
VORANOL™ EP 1900	89,5
BD	6,1
MEG	0,5
Catalisador B	1,8
Catalisador C	0,03
Aditivo A	0,02
Água	0,1

[085] Exemplo C3: Sistema poliéster com dímero de ácido polioliol

Tabela 3

Exemplo C3	
Isocianato	pbw
VORALAST™ GT 999	
Poliol	
VORALAST™ GP 3100	47,2
Diol B dimerizado	47,2
MEG	4,1
Catalisador A	1,4

#### Exemplos 1 e 2

[086] As formulações dos Exemplos 1 e 2 dadas nas Tabelas 4 e 5 são formulações de acordo com a presente invenção.

Tabela 4

Exemplo 1	
Isocianato	pbw
VORALAST™ GT 5010	59
Poliol	
Diol A dimerizado	93,8
BD	5,1
Catalisador B	1,2

Tabela 5

Exemplo 2	
Isocianato	pbw
VORALAST™ GT 5010	56
Poliol	
VORALAST™ GP 3100	47,2
Diol B dimerizado	47,2
MEG	4,1
Catalisador A	1,4

[087] As placas de teste usando as formulações dos comparativos C1-C3 e Exemplos 1 e 2 são obtidas pelo processo acima descrito. As amostras de poliuretano obtidas são testadas para resistência a solvente de acordo com EN 344 (intumescendo em isoctano). Executa-se o envelhecimento de hidrólise a 70°C, 100 por cento de umidade por 1 e 2 semanas. Executou-se o teste de fadiga por flexão a 23°C com Texon e corte, usando um equipamento DeMattia. De acordo com EN 344, o aumento de volume após imersão em isoctano deve ser menor que 12 por cento. Os resultados destes testes são dados na Tabela 6.

Tabela 6

	Densidade	Aumento de volume	Retenção de resistência à tração após 1 semana de hidrólise	Fadiga por flexão após 1 semana de hidrólise	Fadiga por flexão após 2 semanas de hidrólise
	g/cm <sup>3</sup>	por cento	por cento	kciclos	kciclos
Exemplo C1	1,13	< 1	< 20	< 5	n.a.
Exemplo C1	0,98	17	n.a.	n.a.	n.a.
Exemplo 1	1,13	n.a.	n.a.	100	< 5
Exemplo 2	1,06	4	66	n.a.	n.a.
Exemplo 3	1,13	4	75	> 100	> 100

[088] Estes resultados mostram que os elastômeros baseados nas formulações da presente invenção têm boas resistências a solvente e retenção de resistência à tração e resistência à fadiga por flexão melhorada.

[089] Outras incorporações da invenção tornar-se-ão óbvias para aqueles habilitados na técnica a partir de uma consideração deste relatório ou prática da invenção aqui divulgada. Pretende-se que o relatório e exemplos sejam considerados apenas como exemplares, com a verdadeira abrangência e espírito da invenção sendo indicados pelas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um polímero de poliuretano, caracterizado pelo fato de contatar em condições de reação:

(a) um componente isocianato compreendendo um pré-polímero terminado por isocianato tendo um conteúdo de isocianato (NCO) de 2 a 45 por cento em peso onde o pré-polímero é o produto de reação de um excesso estequiométrico de um ou mais di- ou poliisocianatos com uma primeira composição de polioliol; (b) uma segunda composição de polioliol, contendo poliéster polioliol que é produto da reação de condensação de ácido graxo dímeros e não dímeros de ácidos policarboxílicos não-dímeros com um composto poliidroxílico,

sendo que (a) e (b) estão providos em um índice de isocianato de 85 a 115, e

o polímero total contém:

- um poliéster polioliol baseado em um dímero de ácido graxo e/ou um dímero de diol graxo em uma quantidade de 5 a 30 por cento em peso de 1000 a 5000 Daltons, sendo que pelo menos 60% em peso do referido poliéster polioliol está presente no componente (b); e

- 5 a 33% em peso do poliéster polioliol tendo uma funcionalidade média de 2 a 8 e um peso equivalente médio de 1000 a 3000 Daltons, sendo que pelo menos 70% em peso do poliéster polioliol está presente na primeira composição de polioliol utilizada para a obtenção do pré-polímero (a).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos 70 por cento em peso do poliéster total baseado em um dímero de ácido graxo e/ou dímero de diol graxo estar presente em (b).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de pelo menos 80 por cento em peso do poliéster total baseado em um dímero de ácido graxo e/ou dímero de diol graxo estar presente em (b).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de todo o poliéster total baseado em um dímero de ácido graxo e/ou dímero de diol graxo estar presente em (b).

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ácido policarboxílico ser ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico, ácido succínico, ácido hexanodióico, ácido hexaidroftálico, ácido 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexano dicarboxílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido tereftálico ou uma mistura dos mesmos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ácido policarboxílico ser uma mistura de ácido adípico, ácido glutárico e ácido succínico.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de as porcentagens em peso dos ácidos serem: de 19 a 26 de adípico, de 45 a 52 de glutárico e de 16 a 24 de succínico sendo que as razões ponderais são iguais a 100.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos 80 por cento em peso do poliéster estar presente no pré-polímero.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pré-polímero ser um pré-polímero de segmento mole sendo que o polioliol compreende um poliéter polioliol que é uma mistura de (I) pelo menos um diol ou triol tendo um peso molecular de 60 a 300 e (II) pelo menos um polioxiálquilenol polioliol tendo uma funcionalidade média de 2 a 4 e um peso

molecular de 3000 a 12000, sendo que a razão das partes em peso de (I):(II) é de 0,01:1 a 0,5:1.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o poliéster conter um glicol adicional selecionado de etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ou uma mistura dos mesmos.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o glicol adicional ser etileno glicol, dietileno glicol, ou uma combinação dos mesmos.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser um poliisocianato aromático.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser MDI, TDI, PMDI ou uma mistura dos mesmos.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser MDI tendo mais que 90 por cento em peso do isômero-4,4'.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser um isocianato alifático.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser HDI, IPDI, H<sub>12</sub>MDI, 1,2-bis(isocianato metil)ciclo-hexano ou uma mistura dos mesmos.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o pré-polímero ter um conteúdo de isocianato de 2 a 30 por cento em peso.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de incluir a adição de extensor de cadeia numa

quantidade de 0,5 a 10 por cento em peso do segundo poliol.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de o extensor de cadeia ser 1,3-ciclo-hexano dimetanol, 1,4-ciclo-hexano dimetanol ou uma mistura dos mesmos.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de água ser o agente de expansão em 0,05 a 2,0 partes em peso do segundo poliol componente.

21. Sola de sapato, caracterizada pelo fato de ser produzida pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

22. Sistema de dois componentes apropriado para a produção de um poliuretano, caracterizado pelo fato de compreender o componente isocianato (a) conforme definido na reivindicação 1, e a segunda composição de poliol (b) conforme definida na reivindicação 1.

23. Sistema de três componentes, caracterizado pelo fato de compreender um componente isocianato (a) definido na reivindicação 1, a segunda composição de poliol (b), conforme definido na reivindicação 1, e um componente que compreende um extensor de cadeia.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pré-polímero ser um pré-polímero de segmento mole sendo que o poliol compreende um poliéter poliol que é uma mistura de (i) pelo menos um diol ou triol tendo um peso molecular de 60 a 300 Daltons e (ii) pelo menos um polioxialquileno poliol tendo uma funcionalidade média de 2 a 4 e um peso molecular de 3000 a 12000 Daltons, sendo que a razão das partes em peso de (i): (ii) é de 0,01:1 a 0,5:1.