



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 855**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/32** (2006.01) **C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01) **C08G 18/44** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01) **C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01) **C08G 83/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07847918 .5**

96 Fecha de presentación : **06.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099841**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54

Título: **Espumas blandas de poliuretano de alta elasticidad.**

30

Prioridad: **11.12.2006 EP 06125824**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.05.2011**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Bruchmann, Bernd;**  
**Schönfelder, Daniel;**  
**Eisenhardt, Andrea y**  
**Schütte, Markus**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 855 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Espumas blandas de poliuretano de alta elasticidad

5 La presente comprende espumas blandas de poliuretano de alta elasticidad, que se pueden obtener mediante la mezcla de

a) poliisocianato con

b) alcohol de poliéter y/o alcohol de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular equivalente medio de 400 a 3000 g/mol y/o poliol modificado por un polímero,

10 c) poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$  con x igual a, al menos, 1,1 e y, al menos, 2,1, y/o un policarbonato hiperramificado c2)

d) eventualmente, un prolongador de cadena de bajo peso molecular y/o un reticulador con un peso molecular de menos de 400 g/mol, en donde los prolongadores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato y los reticuladores 3, átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato,

e) un catalizador,

15 f) agentes de expansión y

g) eventualmente, otras sustancias adicionales,

en donde la proporción del componente c) es de 0,01 a 80 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g). Además, la presente invención comprende un procedimiento para la obtención así como la utilización de muebles, colchones, asientos para coches y otros elementos de acolchado para automóviles.

20 Otros modos de ejecución de la presente invención se desprenden de las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos. Se entiende que las características individuales del objeto acorde a la invención mencionadas anteriormente, y las que aún se mencionarán, no sólo pueden aplicarse en la combinación indicada respectivamente, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención.

25 Las espumas blandas de poliuretano se utilizan predominantemente para la fabricación de muebles y colchones así como para asientos y alfombras para coches. Para estas aplicaciones son características muy importantes los parámetros mecánicos y mecánico-dinámicos como la dureza, la elasticidad, el alargamiento, la resistencia a la tracción, el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento. En relación a la dureza y la elasticidad de las espumas blandas de poliuretano se comporta de tal modo que en general un incremento de la elasticidad conduce a una reducción de la dureza.

30 Para la mayoría de las utilidades, por ejemplo, acolchado de asientos o colchones, existen especificaciones fijas para la dureza. Sin embargo, una característica de confort especial de las espumas blandas de poliuretano es una gran elasticidad.

35 Otro parámetro importante para las espumas blandas de poliuretano es su densidad. En ese caso, se desea reducir la densidad por motivos de costos y de peso, para utilizar la menor cantidad posible de material. Pero una reducción de la densidad manteniendo la misma dureza significa una reducción de la elasticidad.

Otra característica de confort de las espumas de poliuretano, especialmente, en el caso de su aplicación como asientos para coches, es la amortiguación de la vibración.

40 Por la memoria WO 03/062297 se sabe que se pueden utilizar poliéteres dendríticos para la obtención de espumas de poliuretano y que conducen a una estabilidad mejorada de la espuma con una menor densidad y una mayor dureza de recalación.

Por la memoria WO 02/10247 se conoce la utilización de un poliéster dendrítico como aditivo para incrementar la dureza y la estabilidad de presión de espumas poliméricas basadas en isocianatos, manteniendo la densidad. A su vez, en el caso del polímero dendrítico, se puede tratar de cualquier tipo de polímero dendrítico, en donde la proporción de átomos de hidrógeno activos sea mayor que 3,8 mmol/g, la funcionalidad OH sea mayor que 8 y el

polímero sea miscible en, al menos, 15 % en peso, en relación al peso del polímero dendrítico, con un polieterol con un índice de OH de menos de 40.

5 Una desventaja de los aditivos conocidos dendríticos e hiperramificados del estado actual de la técnica es que dichos aditivos conducen a espumas de poliuretano de células, predominantemente cerradas. Sin embargo, las espumas de poliuretano de células cerradas presentan una elasticidad reducida en comparación con espumas de células abiertas. Además, el procesamiento de espumas blandas de poliuretano de células cerradas es complejo, dado que los gases celulares contenidos en las células se contraen al refrigerarse la espuma tras la reacción, lo cual provoca una reducción indeseada de las espumas de poliuretano. Aunque gracias a otros aditivos, por ejemplo, tensioactivos, sea posible mantener abiertas las células de la espuma de poliuretano obtenida, dichos aditivos son 10 costosos y producen características mecánicas desmejoradas de la espuma. Además, dichas espumas de poliuretano sólo pueden ser obtenidas con isocianatos y aditivos especiales, ya que de lo contrario se presentan incompatibilidades que pueden provocar defectos en las espumas o la espuma no se pueda fabricar.

El objeto de la presente invención es, por ello, proveer espumas de poliuretano que presenten una elevada dureza y, sin embargo, conserven una elevada elasticidad.

15 El objeto de la presente invención también comprende proveer espumas de poliuretano con un amplio espectro de procesamiento y que pueden fabricarse como espumas blandas en bloque o espumas moldeables.

Finalmente es objeto de la invención proveer espumas de poliuretano con características de confort elevadas en forma de características amortiguadoras, por ejemplo, una baja transmisión (amortiguación de vibración) en el caso de frecuencia de resonancia.

20 La espuma blanda de poliuretano en el sentido de la invención comprende todos los productos de poliadición de poliisocianato conocidos representados por las espumas acordes a DIN 7726 y con una tensión de compresión al 10 % de recalcado o resistencia a la presión según DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 de 15 kPa o inferior, preferentemente, de 1 a 14 kPa y, especialmente, de 4 a 14 kPa. Preferentemente, las espumas blandas de poliuretano, en el sentido de la invención, presentan una apertura celular según DIN ISO 4590, preferentemente, mayor que 85 %, de modo especialmente preferido, mayor que 90 %.

Para la obtención de espumas blandas de poliuretano elásticas, acordes a la invención, se mezclan

a) poliisocianato con

b) alcohol de poliéter y/o alcohol de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular equivalente medio de 400 a 3000 g/mol y/o poliol modificado por un polímero,

30 c) poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$  con x igual a, al menos, 1,1 e y, al menos, 2,1, y/o un policarbonato hiperramificado c2)

d) eventualmente, un prolongador de cadena de bajo peso molecular y/o un reticulador con un peso molecular de menos de 400 g/mol, en donde los prolongadores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato y los reticuladores 3, átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato,

35 e) un catalizador,

f) agentes de expansión y

g) eventualmente, otras sustancias adicionales, hasta obtener una mezcla de reacción, y ésta luego es endurecida hasta obtener una espuma blanda de poliuretano, en donde la proporción del componente c) es de 0,01 a 80 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g).

40 El componente de poliisocianato (a) utilizado para la obtención de los materiales compuestos acordes a la invención comprende todos los poliisocianatos conocidos para la obtención de poliuretanos. Éstos comprenden los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos bi o polivalentes conocidos en el estado actual de la técnica, así como todas las mezclas de los mismos. Ejemplos de ellos son 2,2', 2,4' y 4,4'-difenilmetandiisocianato, las mezclas de difenilmetandiisocianatos monómeros y homólogos de mayores núcleos del difenilmetandiisocianato (MDI 45 polimérico), isoforondiisocianato (IPDI) o sus oligómeros, 2,4 o 2,6-toluidendiisocianato (TDI) o sus mezclas, tetrametilendiisocianato o sus oligómeros, hexametildiisocianato (HDI) o sus oligómeros, naftildiisocianato (NDI) o sus mezclas.

5 Se prefieren el 2,2', 2,4' y 4,4'-difenilmetandiisocianato, las mezclas de difenilmetandiisocianatos monómeros y homólogos de mayores núcleos del difenilmetandiisocianato (MDI polimérico), 2,4 o 2,6-toluidendiisocianato (TDI) o sus mezclas, isoforondiisocianato (IPDI) o sus oligómeros, hexametildiisocianato (HDI) o sus oligómeros o mezclas de los isocianatos mencionados. Los isocianatos preferentemente utilizados también pueden contener grupos uretdiona, alofanato, uretonimina, urea, biuret, isocianurato o iminooxadiazintron. Otros posibles isocianatos están descritos, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" (Manual de plásticos, 7, Poliuretanos), Editorial Carl Hanser, 3ª edición, 1993, capítulos 3.2 y 3.3.2.

10 El poliisocianato (a) es utilizado, de modo alternativo, en forma de prepolímeros de poliisocianato. Dichos prepolímeros de poliisocianato se pueden obtener convirtiendo los poliisocianatos descritos (a-1), por ejemplo, a temperaturas de 30 a 100 °C, preferentemente, hasta , aproximadamente 80 °C, con polioles (a-2), para obtener prepolímeros. Para la fabricación de los prepolímeros acordes a la invención, se utilizan preferentemente polioles a base de poliésteres, por ejemplo, partiendo de ácido adipínico, o poliéteres, por ejemplo, partiendo de óxido de etileno u óxido de propileno.

15 Los polioles (a-2) son conocidos por el especialista y están descritos, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" (Manual de plásticos, 7, Poliuretanos), Editorial Carl Hanser, 3ª edición, 1993, capítulo 3.1. Preferentemente, se utilizan como polioles (a-2) los compuestos de mayor peso molecular con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos, como se describe en (b).

20 Para la obtención del prepolímero, en un modo de ejecución determinado, también se puede utilizar un poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$  en el cual x tiene un valor de, al menos, 1,1 e y de, al menos, 2,1, y/o un policarbonato hiperramificado c2) con átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato como parte constitutiva (a2).

Eventualmente, a la conversión para obtener prepolímeros de poliisocianato se le pueden agregar agentes prolongadores de cadena (a-3). Como agentes prolongadores de cadena (a-3) para el prepolímero son adecuados los alcoholes bi o trivalentes, por ejemplo, dipropilenglicol y/o tripropilenglicol, o aductos de dipropilenglicol y/o tripropilenglicol con óxidos de alquileno, preferentemente, óxido de propileno.

25 Como compuesto con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos (b) se pueden utilizar alcoholes de poliéster y/o alcoholes de poliéter con una funcionalidad de 2 a 8, especialmente, de 2 a 6, preferentemente, de 2 a 4 y con un peso molecular equivalente medio de 400 bis 3000 g/mol, preferentemente, 1000 a 2500 g/mol.

30 Los alcoholes de poliéter se pueden fabricar acorde a un procedimiento conocido, generalmente, por fijación por adición catalítica de óxidos de alquileno, especialmente, óxido de etileno y/u óxido de propileno, en sustancias iniciales H-funcionales, o por condensación de tetrahidrofurano. Como sustancias iniciales H-funcionales se pueden utilizar, especialmente, alcoholes y/o aminas polifuncionales. Preferentemente se utiliza agua, alcoholes bivalentes, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o butandioles, alcoholes trivalentes, por ejemplo, glicerina o trimetilolpropano, así como alcoholes de mayor valencia, como pentaeritrito, alcoholes de azúcar, por ejemplo, sucrosa, glucosa o sorbita. Las aminas preferentemente utilizadas son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, propilendiamina, así como aminoalcoholes, como etanolamina o dietanolamina. Como 35 óxidos de alquileno se utilizan preferentemente óxido de etileno y/o óxido de propileno, en donde en el caso de los alcoholes de poliéter utilizados para la obtención de espumas blandas de poliuretano, frecuentemente se fija por adición un bloque de óxido de etileno en los extremos de la cadena. Como catalizadores en la fijación por adición de los óxidos de alquileno se pueden utilizar especialmente compuestos básicos, en este caso, el hidróxido de potasio tiene la mayor importancia técnica. Si la proporción de componentes insaturados en los alcoholes de poliéter debe ser baja, también se pueden utilizar como catalizadores los compuestos cianuro di o multimetálicos, los denominados catalizadores DMC. También es posible utilizar el alcohol de poliéter utilizado para la fabricación del prepolímero en el componente b).

Para la obtención de espumas blandas y espumas integrales se utilizan alcoholes de poliéter di y/o trifuncionales.

45 Además pueden utilizarse como compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos los poliesterpolioles, por ejemplo, obtenidos a partir de ácido dicarboxílico orgánico con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente, ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferentemente, dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente, 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebacínico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos isómeros naftaleno-dicarboxílicos. Preferentemente, se utiliza ácido adipínico. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser utilizados, a su vez, tanto individualmente como así también en mezclas entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden utilizarse los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, por ejemplo, los ésteres de ácidos dicarboxílicos de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

Ejemplos de alcoholes bi y polivalentes, especialmente, dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2 o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Se utilizan preferentemente etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de, al menos, dos de los dioles mencionados, especialmente, mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Asimismo, pueden utilizarse poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico y ácido hidroxibenzoico. Preferentemente, se utiliza dipropilenglicol.

El índice hidroxilo de los alcoholes de poliéster se encuentra, preferentemente, en el rango entre 40 y 100 mgKOH/g.

Como polioles son adecuados, asimismo, los polioles modificados con polímero, preferentemente, poliesteroles o polieteroles modificados con polímero, de modo especialmente preferido, poliesteroles de injerto o polieteroles de injerto. En el caso de un poliol modificado por un polímero, se trata de un denominado poliol polimérico, que usualmente presenta una proporción de polímeros, preferentemente termoplásticos, de 5 a 60 % en peso, preferentemente, 10 a 55 % en peso, de modo especialmente preferido, 30 a 55 % en peso, y, especialmente 40 a 50 % en peso.

Los polioles poliméricos están descritos, por ejemplo, en las memorias EP-A-250 351, DE 111 394, US 3 304 273, US 3 383 351, US 3 523 093, DE 1 152 536 y DE 1 152 537 y usualmente se obtienen por polimerización radical de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo, estireno, acrilnitrilo, (met)acrilatos y/o acrilamida, en un poliesterol que funciona como base de injerto, preferentemente, poliesterol o polieterol. Las cadenas laterales se originan, en general, por transferencia de los radicales de cadenas polímeras en crecimiento sobre los polioles. El poliol polímero contiene, además de copolimerizados de injerto, predominantemente, los homopolímeros de las olefinas, dispersados en el poliol no modificado.

En un modo de ejecución preferido, se emplean como monómeros el acrilnitrilo, el estireno, especialmente, exclusivamente el estireno. Los monómeros se polimerizan como fase continua, eventualmente, en presencia de otros monómeros, un macrómero, un moderador y utilizando un iniciador de radicales, generalmente, azocompuestos o compuestos peróxido, en un polieterol o un poliesterol.

Si en el compuesto de mayor peso molecular b) se encuentra poliol polimérico, éste se encuentra, preferentemente, junto con otros polieteroles, poliesteroles o mezclas de polieteroles y poliesteroles, de modo especialmente preferido, la proporción del poliol polimérico es mayor que 5 % en peso, en relación al peso total del componente (b). Los polioles poliméricos pueden estar presentes, por ejemplo, en una cantidad de 7 - 90 % en peso o de 11 a 80 % en peso en relación al peso total del componente (b). De modo especialmente preferido, en el caso del poliol polimérico se trata de un poliesterol polimérico o de un polieterol polimérico.

Como poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$ , se utiliza, en el sentido de la invención, un poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$ , en donde x es, al menos, 1,1 preferentemente, al menos, 1,3, especialmente, al menos, 2 y al menos, 2,1, preferentemente, al menos, 2,5, especialmente, al menos, 3. Dichos poliésteres hiperramificados están publicados, por ejemplo, en la memoria WO 2005175563.

Por "hiperramificado" se entiende, en el contexto de la presente invención, que el grado de ramificación (degree of branching, DB), es de 10 a 100 %, preferentemente, de 20 a 99,99 %, de modo especialmente preferido, de 20 a 99 %, especialmente, de 20 a 95 %. Con ello también se comprende un dendrímero con un grado de ramificación de 100 %. Para la definición del "degree of branching" véase H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

Por un poliéster de tipo  $A_xB_y$  se entiende un condensado de las moléculas A y B, en donde la molécula A presentan grupos funcionales funkt1) y la molécula B, grupos funcionales funkt2), que pueden condensarse entre sí. A su vez, la funcionalidad de la molécula A es igual a x y la funcionalidad de la molécula B es igual a y. Mencionaremos como ejemplo un poliéster de ácido adipínico como molécula A (funkt1 = COOH, x = 2) y glicerina como molécula B (funkt2 = OH; y = 3).

Naturalmente, también pueden utilizarse como unidades A o B las mezclas de diferentes moléculas A con los mismos grupos funcionales y funcionalidades iguales y/o diferentes y diferentes moléculas B con los mismos grupos funcionales y funcionalidades iguales y/o diferentes. Las funcionalidades x e y de la mezcla se obtienen por promediación.

El poliéster hiperramificado c1) puede ser obtenido, especialmente, a través de un procedimiento acorde a la invención, descrito a continuación, a saber, convirtiendo

u) uno o múltiples ácidos dicarboxílicos o uno o múltiples de sus derivados con uno o múltiples alcoholes, al menos, trifuncionales

o

v) uno o múltiples ácidos tricarbónicos o ácidos policarbónicos superiores o uno o múltiples de sus derivados con uno o múltiples dioles, eventualmente, en presencia de un disolvente y, opcionalmente, en presencia de un catalizador inorgánico, metalorgánico u orgánico de bajo peso molecular o una enzima. La conversión en el disolvente es el método de obtención preferido.

- 5 Los poliésteres hiperramificados c1), en el sentido de la presente invención, son molecular y estructuralmente irregulares. Se diferencian por su irregularidad molecular de los dendrímeros y por ello se pueden obtener con un costo notablemente inferior.

10 Entre los ácidos dicarbónicos que se pueden convertir acorde a la variante (u) se encuentran, por ejemplo, el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebacínico, ácido undecano- $\alpha$ - $\omega$ -dicarbónico, □ ácido dodecano - $\alpha$ - $\omega$ -dicarbónico, ácido cis y trans-ciclohexan-1,2-dicarbónico, ácido cis y trans-ciclohexan-1,3-dicarbónico, ácido cis y trans-ciclohexan-1,4-dicarbónico, ácido cis y trans-ciclopentan-1,2-dicarbónico así como ácido cis y trans-ciclopentan-1,3-dicarbónico, en donde los ácidos dicarbónicos mencionados anteriormente pueden ser sustituidos con uno o múltiples radicales seleccionados entre:

- 15 grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo,

grupos cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren el ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;

- 20 grupos alquilenos como metileno o etilideno o

Los grupos arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> por ejemplo, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente, fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de modo especialmente preferido, fenilo.

- 25 Mencionaremos a modo de ejemplo los siguientes representantes de ácidos dicarbónicos sustituidos: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico.

Además, también pertenecen a los ácidos dicarbónicos que se pueden convertir, acorde la variante (u), los ácidos insaturados etilénicamente, por ejemplo, ácido maleico y ácido fumárico, así como ácidos dicarbónicos aromáticos como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

- 30 Además, se pueden utilizar mezclas de dos o múltiples de los representantes mencionados.

Los ácidos dicarbónicos se pueden utilizar, o bien como tales, o en forma de derivados.

Se entienden por derivados, preferentemente,

- los anhídridos correspondientes en forma monómera o también polimérica,

- 35 - mono o dialquilésteres, preferentemente, mono o dimetilésteres o los correspondientes mono o dietilésteres, pero también los mono y dialquilésteres derivados de alcoholes mayores, por ejemplo, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol,

- asimismo, mono y divinilésteres así como

- ésteres mixtos, preferentemente, ésteres metiletilílicos.

- 40 En el marco de la obtención preferida también es posible utilizar una mezcla de un ácido dicarbónico y uno o múltiples derivados. Es igualmente posible utilizar una mezcla de uno o múltiples derivados diferentes de uno o múltiples ácidos dicarbónicos.

De modo especialmente preferido, se utiliza ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus ésteres mono o dimetilílicos. De modo especialmente preferido se utiliza ácido adipínico.

5 Como alcoholes, al menos, trifuncionales, se pueden convertir, por ejemplo: glicerina, butano-1,2,4-triol, n-pentano-1,2,5-triol, n-pentano-1,3,5-triol, n-hexano-1,2,6-triol, n-hexano-1, 2, 5-triol, n-hexano-1,3,6-triol, trimetilolbutano, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrito, diglicerina, triglicerina, poliglicerina o dipentaeritrito; alcoholes de azúcar, por ejemplo, mesoeritrito, treitol, sorbita, manita o mezclas de los alcoholes anteriores, al menos, trifuncionales. Preferentemente, se utiliza glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano y pentaeritrito.

Los ácidos tricarbónicos o policarbónicos que se pueden convertir acorde a la variante (v) son, por ejemplo, ácido 1,2,4-bencenotricarbónico, ácido 1,3,5-bencenotricarbónico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico así como ácido melítico.

10 En la reacción acorde a la invención, los ácidos tricarbónicos o policarbónicos se pueden utilizar, o bien como tales, o también en forma de derivados.

Se entienden por derivados, preferentemente,

- los anhídridos correspondientes en forma monómera o también polimérica,

15 - mono, di o trialkilésteres, preferentemente, mono, di o trimetilésteres o los correspondientes mono, di o trietilésteres, pero también los mono, di y triésteres derivados de alcoholes mayores, por ejemplo, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, isobutanol, terc.-butanol, n-pentanol, n-hexanol, además, mono, di o trivilínésteres

- así como ésteres metiléticos mixtos.

20 En el marco de la presente invención, también es posible utilizar una mezcla de un ácido tri o policarbónico y uno o múltiples de sus derivados. En el marco de la presente invención, también es posible utilizar una mezcla de múltiples diferentes derivados de uno o múltiples ácidos tri o policarbónicos para obtener el poliéster hiperramificado c1).

25 Como dioles para la variante (v) de la presente invención se utilizan, por ejemplo etilenglicol, propano-1,2- diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,2-diol 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, inositol y derivados, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5- dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o polipropilenglicoles  $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores, en donde n es un número entero y  $n = 4$  a 25. A su vez, en los dioles mencionados, uno o también ambos grupos hidroxilo también pueden ser sustituidos por grupos SH. Se prefieren el etilenglicol, propano-1,2-diol así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

La proporción molar de la molécula A respecto de las moléculas B en el poliéster  $A_xB_y$  en las variantes (u) y (v) es de 4:1 a 1:4, especialmente, 2:1 a 1:2.

35 Los alcoholes, al menos, trifuncionales, convertidos acorde a la variante (u) del procedimiento pueden presentar grupos hidroxilo de, respectivamente, la misma reactividad. También en este caso se prefieren los alcoholes, al menos trifuncionales, cuyos grupos OH primero presentan la misma reactividad, pero en los cuales, gracias a la reacción con, al menos, un grupo ácido, se puede inducir una caída de la reactividad, condicionada por influencias estéricas o electrónicas, en los demás grupos OH. Este es el caso, por ejemplo, al utilizar trimetilolpropano o pentaeritrito.

40 Pero los alcoholes, al menos trifuncionales convertidos acorde a la variante (u) también pueden presentar grupos hidroxilo con, al menos, dos reactividades químicamente diferentes.

La reactividad diferente de los grupos funcionales puede basarse, a su vez, o bien en causas químicas (por ejemplo, grupo OH primario/ secundario/ terciario) o causas estéricas.

45 Por ejemplo, en el caso del triol puede tratarse de un alcohol que presenta grupos hidroxilo primarios y secundarios, se prefiere, por ejemplo, la glicerina.

En la realización de la conversión acorde a la invención, según la variante (u), se puede utilizar un triol o mezclas de trioles, que pueden contener hasta 50 % en mol (en relación a la mezcla de polioles) de alcoholes difuncionales o monofuncionales, sin embargo, se trabaja, preferentemente, sin la presencia de dioles y alcoholes monofuncionales.

En la realización de la conversión acorde a la invención, según la variante (v), se pueden utilizar los ácidos tricarbónicos o sus mezclas, que pueden contener hasta 50 % en mol, en relación a la mezcla de ácidos, de ácidos carboxílicos difuncionales o monofuncionales, sin embargo, se trabaja, preferentemente, sin la presencia de ácidos mono o dicarbónicos.

5 El procedimiento acorde a la invención se realiza, preferentemente, sin disolventes o en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos como las parafinas o las sustancias aromáticas. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Las sustancias aromáticas especialmente adecuadas son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isómera, etilbenceno, clorobenceno y orto y meta-diclorobenceno. Además, como disolventes en ausencia de catalizadores ácidos son especialmente adecuados: los  
10 éteres, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

La cantidad de disolvente agregado es, acorde a la invención, de, al menos, 0,1 % en peso, en relación a la masa de los materiales iniciales utilizados, preferentemente, al menos, 1 % en peso y, de modo especialmente preferido, al menos, 10 % en peso. También se pueden utilizar excedentes de disolvente, en relación a la masa de material inicial por convertir, por ejemplo, de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente de más de 100 veces, en relación a la  
15 masa de material inicial por convertir, no son ventajosas, porque con una concentración notablemente inferior de los reactivos se reduce notablemente la velocidad de reacción, lo cual provoca una duración de conversión de un largo no económico.

Para la realización del procedimiento preferido acorde a la invención, se puede trabajar en presencia de un medio que extrae agua como aditivo, que se agrega al comienzo de la reacción. Son adecuados, por ejemplo, los tamices moleculares, especialmente, el tamiz molecular 4Å,  $MgSO_4$  y  $Na_2SO_4$ . Durante la reacción mientras también se puede agregar otro medio que extrae agua o reemplazar el medio que extrae agua por un nuevo un medio que extrae agua. También se puede extraer por destilación el agua o alcohol obtenidos durante la reacción y utilizar, por  
20 ejemplo, un separador de agua.

Se puede realizar el procedimiento en ausencia de catalizadores ácidos. Preferentemente, se trabaja en presencia de un catalizador ácido inorgánico, metalorgánico u orgánico o mezclas de múltiples catalizadores ácidos inorgánicos, metalorgánicos u orgánicos.  
25

Como catalizador inorgánico en el sentido de la presente invención podemos mencionar, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, hidrato de sulfato de aluminio, alumbre, gel de sílice ácido (pH = 6, especialmente = 5) y óxido de aluminio ácido. Además, se pueden utilizar, por ejemplo, compuestos de aluminio de la fórmula general  $Al(OR)_3$  y titanatos de la fórmula general  $Ti(OR)_4$  como catalizadores ácidos inorgánicos, asimismo, los radicales R pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan, independientemente entre sí, entre:  
30

radicales alquilo  $C_1-C_{10}$ , por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o n-decilo,  
35

radicales cicloalquilo  $C_3-C_{12}$  por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren el ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Se prefieren los radicales R en  $Al(OR)_3$  o  $Ti(OR)_4$  respectivamente iguales y seleccionados entre isopropilo o 2-etilhexilo.

40 Los catalizadores ácidos metálicos preferidos se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño  $R_2SnO$ , en donde R está definido como anteriormente. Un representante especialmente preferido de catalizadores ácidos metálicos es el óxido di-n-butilestaño, que se puede adquirir comercialmente como el denominado oxo-estaño, o el dilaurato de di-n-butilestaño.

Los catalizadores ácidos orgánicos preferidos son los compuestos orgánicos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos de ácidos sulfónicos, grupos sulfato o grupos de ácido fosfónico. Son especialmente preferidos los ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido para-toluensulfónico. También se pueden utilizar cambiadores de iones como catalizadores ácidos orgánicos, por ejemplo, resinas de poliestireno que contienen grupos de ácidos sulfónicos, reticulados con, aproximadamente, 2 % en mol de divinilbenceno.  
45

También se pueden utilizar combinaciones de dos o más de los catalizadores mencionados. También es posible utilizar aquellos catalizadores orgánicos o metalorgánicos o también inorgánicos presentes en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada.  
50

Si se desea utilizar catalizadores ácidos inorgánicos, metalorgánicos u orgánicos, se utiliza, acorde a la invención, 0,1 a 10 % en peso, preferentemente, 0,2 a 2 % en peso de catalizadores.

5 El procedimiento para la obtención del poliéster hiperramificado c1) lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo, bajo dióxido de carbono, nitrógeno o un gas noble, entre los cuales podemos mencionar especialmente el argón.

El procedimiento para la obtención de poliéster hiperramificado c1) se realiza a temperaturas de 60 a 200 °C. Preferentemente, se trabaja a temperaturas de 130 a 180 °C, especialmente, hasta 150 °C o por debajo de ello. De modo especialmente preferido, las temperaturas máximas son de hasta 145 °C, de modo especialmente preferido, de hasta 135 °C.

10 Las condiciones de presión del procedimiento para la obtención del poliéster hiperramificado no son críticas en sí mismas. Se puede trabajar con una presión notablemente reducida, por ejemplo, a 10 a 500 mbar. El procedimiento para la obtención de poliéster hiperramificado c1) también puede realizarse a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere, por motivos de simplicidad, la conversión a presión atmosférica; pero también es posible una realización con una presión ligeramente elevada, por ejemplo, a 1200 mbar. También se puede trabajar con una presión notablemente elevada, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Es preferida la conversión a presión atmosférica.

La duración de la conversión del procedimiento acorde a la invención usualmente es de 10 minutos a 25 horas, preferentemente, de 30 minutos a 10 horas y de modo especialmente preferido, de una a 8 horas.

20 Tras finalizar la reacción para la obtención del poliéster hiperramificado c1) se pueden aislar fácilmente los poliésteres hiperramificados c1), por ejemplo, por extracción por filtrado del catalizador y concentración, asimismo, la concentración usualmente se realiza a una presión reducida. Otros métodos de procesamiento adecuados son la precipitación tras la adición de agua y el posterior lavado y secado.

Además, el poliéster hiperramificado c1) puede obtenerse en presencia de enzimas o productos de descomposición de enzimas, acorde a la memoria DE-A 101 63163.

25 Los ácidos dicarboxílicos convertidos acorde a la invención no pertenecen a los catalizadores ácidos orgánicos en el sentido de la presente invención.

30 Se prefiere la utilización de lipasas o esterasas. Las lipasas y esterasas adecuadas son candida cylindracea, candida lipolytica, candida rugosa, candida antarctica, candida utilis, chromobacterium viscosum, geotrichum viscosum, geotrichum candidum, mucor javanicus, mucor mihei, pig pancreas, pseudomonas spp., pseudomonas fluorescens, pseudomonas cepacia, rhizopus arrhizus, rhizopus delemar, rhizopus niveus, rhizopus oryzae, aspergillus niger, penicillium roquefortii, penicillium camembertii o esterasas de bacillus spp. und bacillus thermoglucosidasius. Es especialmente preferida la lipasa B de candida antarctica. Las enzimas presentadas se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo, en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

35 Preferentemente, se utiliza la enzima en forma inmovilizada, por ejemplo, en gel de sílice o Lewatit®. Los procedimientos para la inmovilización de enzimas son en sí conocidos, por ejemplo, por Kurt Faber, "Biotransformations in organic chemistry" (Biotransformaciones en química orgánica), 3ª edición, 1997, Editorial Springer, capítulo 3.2 "Immobilization" (Inmovilización) páginas 345-356. Las enzimas inmovilizadas se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo, en Novozymes Biotech Inc., Dinamarca.

La cantidad de la enzima inmovilizada utilizada es de 0,1 a 20 % en peso, especialmente, de 10 a 15 % en peso, en relación a la masa de los materiales iniciales utilizados por convertir.

40 El procedimiento para la obtención de poliéster hiperramificado c1) utilizando una enzima o productos de descomposición de enzimas, se realiza a temperaturas mayores a 60 °C. Preferentemente, se trabaja a temperaturas de 100 °C o por debajo de ello. Se prefieren las temperaturas de hasta 80 °C, de modo especialmente preferido, de 62 a 75 °C y se prefieren más aún las temperaturas de entre 65 y 75 °C.

45 El procedimiento para la obtención de poliéster hiperramificado c1) utilizando una enzima o productos de descomposición de enzimas, se realiza en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos como las parafinas o las sustancias aromáticas. Las parafinas especialmente adecuadas son n-heptano y ciclohexano. Las sustancias aromáticas especialmente adecuadas son tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isómera, etilbenceno, clorobenceno y orto y meta-diclorobenceno. Además, son especialmente adecuados: los éteres, por ejemplo, dioxano o tetrahidrofurano y cetonas, por ejemplo, metiletilcetona y metilisobutilcetona.

50

- La cantidad de disolvente agregado es de, al menos, 5 partes en peso, en relación a la masa de los materiales iniciales utilizados por convertir, preferentemente, al menos, 50 partes en peso y, de modo especialmente preferido, al menos 100 partes en peso. Cantidades de más de 10 000 partes en peso de disolvente no son deseadas, porque en el caso de concentraciones notablemente más bajas se reduce notablemente la velocidad de reacción, lo cual provoca una duración de conversión de un largo no económico.
- El procedimiento para la obtención de poliéster hiperramificado c1) utilizando una enzima o productos de descomposición de enzimas, se realiza a presiones por encima de 500 mbar. Se prefiere la conversión a presión atmosférica o ligeramente elevada, por ejemplo, a 1200 mbar. También se puede trabajar con una presión notablemente elevada, por ejemplo, a presiones de hasta 10 bar. Es preferida la conversión a presión atmosférica.
- La duración de la conversión del procedimiento para la obtención del poliéster hiperramificado c1) utilizando una enzima o productos de descomposición de enzimas usualmente es de 4 horas a 6 días, preferentemente, de 5 horas a 5 días y de modo especialmente preferido, de 8 horas a 4 días.
- Tras finalizar la reacción se pueden aislar fácilmente los poliésteres hiperramificados c1), por ejemplo, por extracción por filtrado de la enzima y concentración, asimismo, la concentración usualmente se realiza a una presión reducida. Otros métodos de procesamiento adecuados son la precipitación tras la adición de agua y el posterior lavado y secado.
- Preferentemente, el poliéster hiperramificado c1) presenta una media numérica del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15 000, preferentemente, de 200 a 12 000, de modo especialmente preferido, de 200 a 12000 y, especialmente, de 500 a 10 000 g/mol medido con GPC, calibrado con metacrilato de polimetilo (PMMA) estándar.
- Preferentemente, el poliéster hiperramificado acorde a la invención c1) presenta un índice de OH de 0 a 600, preferentemente, de 1 a 500, especialmente, de 20 a 500 mg de KOH/g de poliéster acorde a DIN 53240, así como, preferentemente, un índice de COOH de 0 a 600, preferentemente, de 1 a 500 y, especialmente, de 2 a 500 mg de KOH/g de poliéster.
- La temperatura de transición vítrea  $T_g$  del poliéster hiperramificado c1) es, preferentemente, de -50 °C a 140 °C, preferentemente, de -50 a 100 °C (mediante DSC, acorde a DIN 53765).
- Se prefieren especialmente aquellos poliésteres hiperramificados c1) en los cuales, al menos un índice de OH o COOH es mayor que 0, preferentemente, mayor que 0,1 y, especialmente, mayor que 0,5.
- Como policarbonato hiperramificado c2) se pueden utilizar todos los policarbonatos conocidos que presentan el grado de ramificación definido anteriormente. Los policarbonatos hiperramificados c2) presentan, preferentemente, un índice de OH de 0 a 600, de modo especialmente preferido, de 10 a 550 y, especialmente, de 50 a 550 mg de KOH/g de policarbonato acorde a DIN 53240, parte 2. Dichos policarbonatos hiperramificados están publicados, por ejemplo, en la memoria WO 2005/075565.
- Preferentemente, los policarbonatos hiperramificados c2) presentan una media numérica del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15 000, preferentemente, de 200 a 12 000 y, especialmente, de 500 a 10 000 g/mol medido con GPC, calibrado con estándar PMMA.
- La temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los policarbonatos hiperramificados c2) es, preferentemente, de -80 °C a +140, de modo especialmente preferido, de -60 a 120 °C (acorde a DSC, DIN 53765).
- La viscosidad a 23 °C, acorde a DIN 53019, es, especialmente, de 50 a 200000, especialmente, de 100 a 150000 y, de modo especialmente preferido, de 200 a 100000 mPas.
- El policarbonato hiperramificado c2) puede ser obtenido, preferentemente, mediante un procedimiento que comprende, al menos, los siguientes pasos:
- aa) conversión de, al menos, un carbonato orgánico (A) de la fórmula general  $RO[(CO)]_nOR$  con, al menos, un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B), que presenta, al menos, 3 grupos OH, eliminando alcoholes ROH, para obtener uno o múltiples productos de condensación (K), asimismo, en el caso de R se trata, en cada caso, independientemente entre sí, de un radical hidrocarburo de cadena lineal o de cadena ramificada, alifático, alifático/aromático o aromático con 1 a 20 átomos de C, asimismo, los radicales R también pueden estar unidos entre sí formando un anillo y n representa un número entero entre 1 y 5, o
- ab) conversión de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol mencionado (B) eliminando cloruro de hidrógeno así como

b) conversión intermolecular de los productos de condensación (K) obteniendo un policarbonato hiperramificado, en donde la proporción de los grupos OH respecto de los carbonatos en la mezcla de reacción se selecciona de modo tal que los productos de condensación (K) en el agente presenten, o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH, o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

5 Como material inicial se puede utilizar fosgeno, difosgeno o trifosgeno, asimismo, se prefieren los carbonatos orgánicos.

En el caso de los radicales R de los carbonatos orgánicos (A) de la fórmula general  $RO(CO)_nOR$ , utilizados como material inicial, se trata, en cada caso, independientemente entre sí, de un radical hidrocarburo de cadena lineal o de cadena ramificada, alifático, aromático/alifático o aromático con 1 a 20 átomos de C. Ambos radicales R también pueden estar unidos entre sí formando un anillo. Preferentemente, se trata de un radical hidrocarburo alifático y, de modo especialmente preferido, de un radical aquilo de cadena lineal o de cadena ramificada con 1 a 5 átomos de C, o de un radical fenilo sustituido o insustituido.

Se utilizan, especialmente, carbonatos simples de la fórmula  $RO(CO)_nOR$ ; n es, preferentemente, 1 a 3, especialmente, 1.

15 Los carbonatos dialquilo o diarilo pueden, por ejemplo, ser fabricados a partir de la reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente, monoalcoholes con fosgeno. Además, también pueden ser obtenidos a través de carbonilización de los alcoholes o fenoles mediante CO en presencia de metales nobles, oxígeno o  $NO_x$ . Para los métodos de fabricación de carbonatos diarilo o dialquilo véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (Enciclopedia Ullman de química industrial), 6ª edición, 2000, edición electrónica, Editorial Wiley-VCH.

Los ejemplos de los carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos, aromáticos/alifáticos o aromáticos, como carbonato de etileno, carbonato de 1,2- o 1,3- propileno, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de dixililo, carbonato de dinaftilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de dibencilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de dicitclohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo o carbonato de didodecilo.

Ejemplos de carbonatos en los cuales n es mayor que 1, comprenden dicarbonatos de dialquilo, como di(-t-butil)dicarbonato o tricarbonatos de dialquilo, como di(-t-butil)tricarbonato).

30 Preferentemente, se utilizan carbonatos alifáticos, especialmente, aquellos en los cuales los radicales comprenden 1 a 5 átomos de C, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

Los carbonatos orgánicos se convierten con, al menos, un alcohol alifático (B), que presenta, al menos, 3 grupos OH o mezclas de dos o múltiples diferentes alcoholes.

35 Los ejemplos de compuestos con, al menos, tres grupos OH comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietyl)amina, tris(hidroxiopropil)amina, pentaeritrito, diglicerina, triglicerina, poliglicerina, bis(tri-metilolpropano), tris(hidroximetil)isocianurato, tris (hidroxietyl)isocianurato, floroglucinol, trihidroxitolueno, trihidroxidimetilbenceno, floroglúcidos, hexahidroxibenceno, 1,3,5-bencenotrimetanol, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)metano, 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil)etano, bis(tri-metilolpropano) o azúcar, por ejemplo, glucosas, poliéteroles trifuncionales o superiores a base de alcoholes trifuncionales o superiores y óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o poliésteroles. A su vez, se prefieren especialmente la glicerina, el trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritrito, así como sus poliéteroles a base de óxido de etileno u óxido de propileno.

45 Dichos alcoholes polifuncionales también pueden utilizarse en una mezcla con alcoholes difuncionales (B'), con la indicación de que la funcionalidad OH media de todos los alcoholes utilizados sea mayor que 2. Ejemplos de compuestos adecuados con dos grupos OH comprenden etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2 y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2, 1,3 y 1,4-butandiol, 1,2, 1,3 y 1,5-pentandiol, hexandiol, ciclopentandiol, ciclohexandiol, ciclohexandimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1'-bis(4-hidroxifenil)-3,3-5-trimetilciclohexano, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenilo, bis-(4-bis(hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(hidroximetil)benceno, bis(hidroximetil)tolueno, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(p-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclohexano, dihidroxibenzofenona, polieterpoliéteroles difuncionales a base de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, politetrahidrofurano, policaprolactona o poliésteroles a base de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Los dioles sirven para el ajuste fino de las características del policarbonato. En el caso de que se utilicen alcoholes difuncionales, la relación de alcoholes difuncionales (B') respecto de los alcoholes, al menos, trifuncionales (B), son fijados por el especialista según las características deseadas del policarbonato. En general, la cantidad del o de los alcoholes (B') es de 0 a 50 % en mol en relación a la cantidad total de todos los alcoholes (B) y (B') juntos. Preferentemente, dicha cantidad es de 0 a 45 % en mol, de modo preferido, de 0 a 35 % en mol y de modo especialmente preferido, de 0 a 30 % en mol.

La reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol o la mezcla de alcohol se lleva a cabo, en general, eliminando cloruro de hidrógeno, la reacción de los carbonatos con el alcohol o la mezcla de alcohol para obtener el policarbonato hiperramificado c2), acorde a la invención, se lleva a cabo eliminando el alcohol o fenol monofuncional de la molécula de carbonato.

Los policarbonatos hiperramificados c2), obtenidos acorde al procedimiento acorde a la invención, son terminados con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato tras la reacción, es decir, sin otra modificación. Se disuelven bien en diferentes disolventes, por ejemplo, en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, éster acético, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

Por policarbonato hiperramificado c2) se entiende, en el marco de la presente invención, un producto que además de los grupos carbonato que forman la estructura polimérica, presenta en los extremos o laterales, al menos tres, preferentemente, al menos seis, de modo preferido, al menos diez grupos funcionales. En el caso de los grupos funcionales se trata, preferentemente, de grupos carbonato y/o grupos OH. La cantidad de grupos funcionales extremos o laterales en principio no está limitada hacia arriba, sin embargo, los productos con una gran cantidad de grupos funcionales pueden presentar características indeseadas, por ejemplo, una viscosidad elevada o una mala solubilidad. Los policarbonatos hiperramificados c2) en su mayoría no presenta más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferentemente, no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

En la obtención de policarbonatos hiperramificados c2) es necesario que la relación de los compuestos que contienen grupos OH respecto del fosgeno o carbonato se ajuste de modo tal que el producto de condensación resultante más simple, en adelante, el producto de condensación (K), en el agente contenga, o bien un grupo carbonato o carbamoilo y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato o carbamoilo. La estructura más simple del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y un dialcohol o polialcohol (B) presenta en ese caso la disposición  $XY_n$  o  $Y_nX$ , en donde X representa un grupo carbonato, Y, un grupo hidroxilo y n, en general, un número entre 1 y 6, preferentemente, entre 1 y 4, de modo especialmente preferido, entre 1 y 3. El grupo reactivo resultante como grupo individual se denomina, en adelante, generalmente, "grupo focal".

Si, por ejemplo, durante la fabricación del producto de condensación más simple (K) a partir de un carbonato y un alcohol bivalente la relación de conversión se encuentra en 1:1, en el agente se obtiene una molécula del tipo XY, descrita en la fórmula general 1.



En la fabricación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trivalente con una relación de conversión de 1: 1 se obtiene, en el agente, una molécula del tipo  $XY_2$ , descrita en la fórmula general 2. El grupo focal es en este caso un grupo carbonato.



En la fabricación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetravalente, también con la relación de conversión de 1: 1 se obtiene, en el agente, una molécula del tipo  $XY_3$ , descrita en la fórmula general 3. El grupo focal



En un modo de ejecución preferido, la reacción de condensación es realizada en sustancia. El alcohol monofuncional ROH que se libera durante la reacción, o el fenol, se puede extraer por destilación, eventualmente, bajo presión reducida, del equilibrio de reacción, para acelerar la reacción.

5 En el caso de que esté prevista la extracción por destilación, se recomienda regularmente la utilización de aquellos carbonatos que en la conversión liberen alcoholes ROH con un punto de ebullición inferior a 140 °C.

Para la aceleración de la reacción también pueden agregarse catalizadores o mezclas de catalizadores. Los catalizadores adecuados son compuestos catalizadores para reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo, hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, carbonatos de hidrógeno alcalino, preferentemente, de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidinas, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, zinc, titanio, circonio o bismuto, además, los denominados catalizadores de cianuro de metal doble (DMC), descritos, por ejemplo, en las memorias DE 10138216 o DE 10147712.

10 Preferentemente, se utilizan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, carbonato de hidrógeno de potasio, diazabicyclo octano (DABCO), diazabicyclo noneno (DBN), diazabicyclo undeceno (DBU), imidazoles, como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutylato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio o sus mezclas.

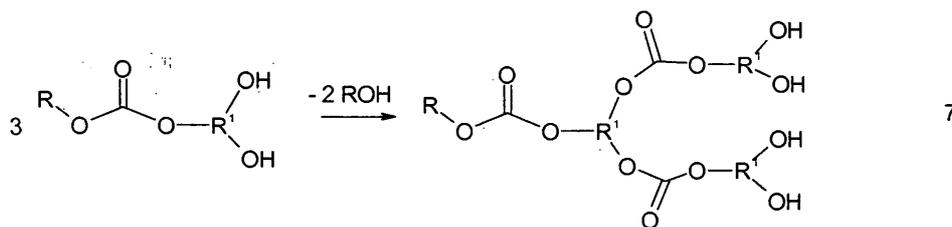
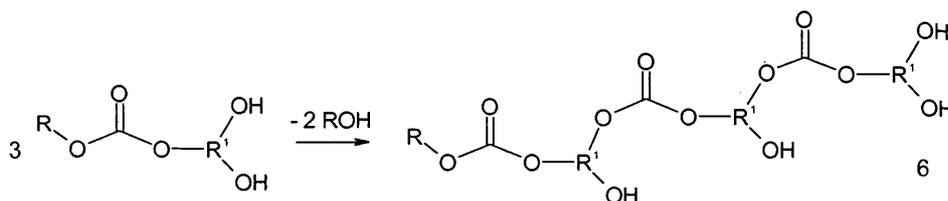
La adición del catalizador se lleva a cabo, en general, en una cantidad de 50 a 10000, preferentemente, de 100 a 5000 ppm en peso en relación a la cantidad del alcohol o la mezcla de alcohol utilizados.

20 Asimismo, también es posible controlar la reacción intermolecular de policondensación tanto por adición de un catalizador adecuado como así también a través de la selección de una temperatura adecuada. Además, a través de la composición de los componentes iniciales y el tiempo de permanencia se puede regular el peso molecular medio del polímero (P).

Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P) obtenidos a una temperatura elevada usualmente son estables durante un periodo de tiempo prolongado a temperatura ambiente.

25 Debido a la composición de los productos de condensación (K) es posible que a partir de la reacción de condensación se obtengan productos de condensación (P) con diferentes estructuras que presenten ramificaciones, pero no reticulaciones. Asimismo, los productos de policondensación (P) presentan, en el caso ideal, o bien un grupo carbonato como grupo focal o y más de dos grupos OH, o un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. La cantidad de grupos reactivos se desprende, a su vez, de la composición de los productos de condensación (K) utilizados y del grado de policondensación.

30 Por ejemplo, un producto de condensación (K) acorde a la fórmula general 2 puede reaccionar por condensación intermolecular triple hasta formar dos productos de policondensación (P) diferentes, representados en las fórmulas generales 6 y 7.



35 En las fórmulas 6 y 7, R y R<sup>1</sup> presentan el significado definido anteriormente.

Para la interrupción de la reacción intermolecular de policondensación existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, se puede reducir la temperatura hasta alcanzar un rango en el cual la reacción se detiene y el producto (K) o el producto de policondensación (P) sea de almacenamiento estable.

5 Además, se puede desactivar el catalizador, en el caso de básicos, por ejemplo, agregando ácidos de Lewis o ácido protónicos.

10 En otro modo de ejecución, tan pronto como se encuentre presente un producto de policondensación (P) con el grado de policondensación deseado, debido a la reacción intermolecular del producto de condensación (K), se puede agregar al producto (P), para la interrupción de la reacción, un producto con grupos reactivos ante el grupo focal de (P). De este modo, en el caso de un grupo carbonato como grupo focal se puede agregar, por ejemplo, una mono, di o poliamina. En el caso de un grupo hidroxilo como grupo focal, al producto (P) puede agregársele, por ejemplo, un mono, di o poliisocianato, un compuesto que contiene grupos epóxido o un derivado de ácido reactivo ante grupos OH.

15 La obtención del policarbonato hiperramificado c2) generalmente se realiza en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferentemente, de 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores accionadas en funcionamiento en bloque, de modo semicontinuo o continuo.

Mediante la regulación mencionada de las condiciones de reacción y, eventualmente, por la selección del disolvente adecuado, tras su fabricación, pueden procesarse los productos acordes a la invención sin otra limpieza adicional.

20 En otro modo de ejecución preferido, el producto es despojado, es decir, es liberado de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para ello, tras alcanzar el grado deseado de conversión, el catalizador puede ser desactivado opcionalmente y los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo, monoalcoholes, fenoles, carbonatos, cloruro de hidrógeno u oligómeros volátiles o compuestos cíclicos pueden ser extraídos por destilación, eventualmente, introduciendo un gas, preferentemente, nitrógeno, dióxido de carbono o aire, eventualmente, bajo presión reducida.

25 En otro modo de ejecución preferido, los poliésteres c1) y/o policarbonatos c2) acordes a la invención contienen otros grupos funcionales además de los grupos funcionales ya obtenidos por la reacción. La funcionalización puede, a su vez, realizarse durante la conformación del peso molecular o también posteriormente, es decir, tras finalizar la policondensación en sí.

30 Si antes o durante la conformación del peso molecular se agregan componentes que además de los grupos hidroxilo o carboxilo o carbonato contienen otros grupos funcionales o elementos funcionales, se obtiene un polímero poliéster o policarbonato con funcionalidades de distribución estática de los grupos hidroxilo, carboxilo o carbonato.

35 Dichos efectos se pueden obtener, por ejemplo, por adición de compuestos durante la policondensación que, además de los grupos hidroxilo, grupos carboxilo o carbonato o grupos carbamoilo portan otros grupos funcionales o elementos funcionales, como grupos mercapto, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos éter, derivados de ácidos carboxílicos, derivados de ácido sulfónico, derivados de ácido fosfórico, grupos silano, grupos siloxano, radicales arilo o radicales aquilo de cadena larga. Para la modificación mediante grupos carbamato se pueden utilizar, por ejemplo, etanolamina, propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos de alcoxilación superiores del amoníaco, 4-hidroxi-piperidina, 1-hidroxi-etilpiperazina, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanol-amina, tris(hidroximetil)aminometano, tris(hidroxietil)amino-metano, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina o isoforondiamina.

40 Para la modificación con grupos mercapto se puede utilizar, por ejemplo, mercaptoetanol. Los grupos amino terciarios se pueden generar, por ejemplo, por la incorporación de N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina o N,N-dimetiletanolamina. Los grupos éter pueden ser generados, por ejemplo, por condensación de polieteroles bifuncionales o de mayor funcionalidad. A través de la reacción con alcanodíoles de cadena larga se pueden incorporar radicales aquilo de cadena larga, la reacción con diisocianatos alquilo o arilo produce poliésteres c1) o policarbonatos c2) que presentan grupos alquilo, arilo y uretano o grupos de urea.

45 A través de la adición de ácidos dicarboxílicos o sus derivados, por ejemplo, dimetiléster de ácido tereftálico, o ácidos tricarboxílicos, por ejemplo, éster de ácido tricarboxílico o sus derivados, o ácidos hidroxicarboxílicos o sus derivados, por ejemplo, sus ésteres o ésteres cíclicos, como caprolactona, se pueden obtener grupos éter.

50 Una funcionalización posterior puede obtenerse convirtiendo el poliéster hiperramificado c1) obtenido, o el policarbonato hiperramificado c2) obtenido en un paso de procedimiento adicional con un reactivo de funcionalización adecuado, que puede reaccionar con los grupos OH y/o carboxilo o carbonato o grupos carbamoilo del poliéster c1) o del policarbonato c2).

Los poliésteres c1) o policarbonatos c2) hiperramificados, que contienen grupos hidroxilo, pueden ser modificados, por ejemplo, agregando moléculas que contienen grupos ácidos o grupos isocianato. Por ejemplo, se pueden obtener poliésteres c1) o policarbonatos c2) que contienen grupos ácidos, a través de la conversión con compuestos que contienen grupos anhídrido.

- 5 Además, los poliésteres c1) o policarbonatos c2) hiperramificados que contienen grupos hidroxilo también pueden convertirse por conversión con óxidos de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, en polieteroles basados en poliéster o polieterpolioles de policarbonato.

10 La proporción del componente c) es de 0,01 a 80, preferentemente, de 0,5 a 50 y, especialmente, de 0,7 a 30 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g). A su vez, eventualmente es posible que se utilice la cantidad total de polímero hiperramificado para la fabricación de prepolímeros de poliisocianato. Se prefiere, en este caso, agregar el componente c) a un diisocianato de difenilmetano o sus derivados y/o diisocianato de tolueno o sus derivados.

15 Se prefiere especialmente una espuma blanda de poliuretano acorde a la invención en la cual el poliisocianato a) contiene diisocianato de difenilmetano o sus derivados y el componente c) contiene policarbonato hiperramificado c2), especialmente, una espuma blanda de poliuretano acorde a la invención en la cual como poliisocianato a) se utiliza exclusivamente diisocianato de difenilmetano o sus derivados y como componente c) se utiliza policarbonato hiperramificado c2).

20 Como prolongador de cadena y/o reticulador (d) se utilizan sustancias con un peso molecular de menos de 400 g/mol, de modo especialmente preferido, de entre 60 a 400 g/mol, en donde los prolongadores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato y los reticuladores 3, átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato. Éstos pueden ser utilizados individualmente o en forma de mezclas. Preferentemente, se utilizan dioles y/o trioles con un peso molecular inferior a 400, de modo especialmente preferido, de 60 a 300 y, especialmente, de 60 a 150. Se pueden utilizar, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente, 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y, preferentemente, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles, como 1,2,4, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerina y trimetilolpropano, y óxidos de polialquileo de bajo peso molecular con grupos hidroxilo a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados como moléculas de partida. De modo especialmente preferido se utilizan como prolongadores de cadena (d) el monoetilenglicol, 1,4-butanodiol y/o glicerina.

30 Si se utilizan prolongadores de cadenas, reticuladores o sus mezclas, éstos se utilizan, convenientemente, en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferentemente, de 1,5 a 50 % en peso, y, especialmente, de 2 a 40 % en peso, en relación al peso de los componentes (b) y (d).

35 Como catalizadores (e) para la obtención de espumas de poliuretano se utilizan, preferentemente, compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que contienen grupos hidroxilo del componente (b) y, eventualmente, del componente (d), con los poliisocianatos (a). Mencionaremos, a modo de ejemplo, amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbenzilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexandiamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametil- diaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y, preferentemente, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano y compuestos alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil y N-etil-dietanolamina y dimetiletanolamina. También se pueden utilizar compuestos metálicos orgánicos, preferentemente, compuestos de estaño orgánicos, como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto, como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o sus mezclas. Los compuestos metálicos orgánicos se utilizan solos o, preferentemente, en combinación con aminas muy básicas. Si en el caso del componente (b) se trata de un éster, se utilizan, preferentemente, en forma exclusiva, los catalizadores de amina.

50 Si en el caso de los componentes (b) se trata de un éster, se utilizan, preferentemente, en forma exclusiva, los catalizadores de amina.

Preferentemente, se utilizan 0,001 a 5 % en peso, especialmente, 0,05 a 2 % en peso del catalizador o combinación de catalizadores, en relación al peso del componente (b).

55 Asimismo, en la fabricación de las espumas de poliuretano usualmente se encuentran presentes agentes de expansión (f). Como agentes de expansión (f) se pueden utilizar agentes de expansión de acción química y/o compuestos de acción física. Por agentes de expansión químicos se entienden los compuestos que forman

- productos gaseosos a través de la reacción con isocianato, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Por agentes de expansión físicos se entienden compuestos disueltos o emulsionados en las sustancias de aplicación de la obtención de poliuretano y que se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A su vez, se trata de, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, por ejemplo, alcanos perfluorados, como perfluorohexano, clorofluorocarbonos y éteres, ésteres, cetonas y/o acetatos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, clorofluorocarbonos, como Solkane® 365 mfc, oder Gase, wie Kohlendioxid. En un modo de ejecución preferido, se utiliza como agente de expansión una mezcla de estos agentes de expansión que contiene agua. Si no se utiliza agua como agente de expansión, se utilizan, preferentemente, de manera exclusiva, agentes de expansión físicos.
- 5
- 10 En un modo de realización preferido, la proporción de agente de propulsión físico (f) se encuentra en el rango de entre 1 y 20 % en peso, especialmente, entre 5 y 20 % en peso, la cantidad de agua, preferentemente, en el rango de 0,5 y 10 % en peso, especialmente, entre 1 y 5 % en peso. Preferentemente, se utiliza dióxido de carbono como agente de expansión (f), suministrado, o bien en línea, es decir, directamente en la cabeza mezcladora, o a través de un depósito de reserva en el funcionamiento por lotes.
- 15 Como sustancias de auxiliares y/o adicionales (g) se utilizan, por ejemplo, sustancias de acción superficial, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, separadores externos e internos, material de relleno, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias de acción fungistática y bacteriostática.
- En el caso de la obtención técnica de espumas de poliuretano es usual que antes de la conversión con el poliisocianato a) se reúna, para obtener un denominado componente polioliol, el alcohol de poliéter y/o alcohol de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular equivalente medio de 400 a 3000 g/mol y/o polioliol modificado por un polímero b) y una o múltiples de las sustancias de aplicación c) a g), si no han sido utilizados ya en la obtención de polímeros de poliisocianato.
- 20
- Otras indicaciones acerca de las materias primas utilizadas se pueden encontrar, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), tomo 7, Polyurethane (poliuretanos), editado por Günter Oertel, Editorial Carl- Hanser, Munich, 3ª edición, 1993.
- 25
- Para la fabricación de los poliuretanos acordes a la invención, se hacen reaccionar los poliisocianatos orgánicos con los compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno activos en presencia de los agente de expansión mencionados, catalizadores y sustancias auxiliares y/o adicionales (componente polioliol).
- En general, en la obtención del material compuesto acorde a la invención se convierten los poliisocianatos (a), el alcohol de poliéter y/o alcohol de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular equivalente medio de 400 a 3000 g/mol y/o el polioliol modificado por un polímero (b), el poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$  en el cual x tiene un valor de, al menos, 1,1 e y de, al menos, 2,1, y/o el policarbonato hiperramificado c2) y, eventualmente, los prolongadores de cadena y/o reticulantes (d) con un peso molecular inferior a 400 g/mol, en donde los prolongadores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato y los reticuladores 3, átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato, en cantidades tales que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos (a) respecto de la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y, eventualmente, (d) y (f) sea de 0,7 a 1,25:1, preferentemente, de 0,80 a 1,15:1, asimismo, la proporción del componente c) es de 0,01 a 80 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g). A su vez, una relación de 1:1 corresponde a un índice isocianato de 100.
- 30
- 35
- 40 La fabricación de las espumas de poliuretano se lleva a cabo, preferentemente, según el procedimiento oneshot, por ejemplo, mediante la técnica de alta presión o de baja presión. Las espumas pueden ser fabricadas en útiles de moldeo abiertos o cerrados o por aplicación continua de la mezcla de reacción sobre trenes laminadores, para obtener bloques de espuma.
- 45 Es especialmente ventajoso trabajar acorde al denominado procedimiento de dos componentes, en el cual, como se ha detallado anteriormente, se obtiene componente polioliol y se lo espuma con un poliisocianato a). Los componentes son mezclados, preferentemente, a una temperatura en el rango de entre 15 a 120 °C, preferentemente, entre 20 y 80 °C y son llevados al útil de moldeo o al tren laminador. La temperatura en el útil de moldeo se encuentra, generalmente, en el rango entre 15 y 120 °C, preferentemente, entre 30 y 80 °C.
- 50 Las espumas blandas de poliuretano acordes a la invención se utilizan, preferentemente, como acolchado para muebles y colchones, productos ortopédicos, por ejemplo, cojines, para acolchados en la construcción de automóviles, como apoyabrazos, cabeceros y, especialmente, asientos para coches, y presentan valores de elasticidad mejorados conservando la misma dureza. Además, las espumas blandas de poliuretano acordes a la invención presentan, sobre todo, en el caso de la utilización de policarbonatos como polímero hiperramificado c), características especialmente ventajosas de combustión.

Otra ventaja de los poliuretanos acordes a la invención es un comportamiento marcadamente amortiguante. En este caso, el comportamiento de amortiguación se determina estimulando la espuma de prueba de 10 cm de espesor con 50 kg en una atmósfera normal, con un área de frecuencia de 2-20 Hz, con una amplitud de estimulación de +/- 1 mm. La proporción de la desviación medida de la superficie de la espuma estimulada, siempre en mm, arroja como resultado la transmisión. La frecuencia con la cual se mide la desviación máxima se denomina frecuencia de resonancia. Dado que el cuerpo humano reacciona de manera especialmente sensible a oscilaciones en un área de frecuencia de 2-20 Hz, la transmisión en este rango debería ser lo más baja posible, especialmente, en el rango de la frecuencia de resonancia.

A continuación, la invención se detalla mediante ejemplos de aplicación de polioles hiperramificados en espumas blandas.

En el marco de los ejemplos se determinó la densidad aparente acorde a DIN EN ISO 845. Además, la dureza de recalación se determina acorde a DIN EN ISO 3386, y la elasticidad de rebote, según DIN 53573.

En el marco de los ejemplos se utilizaron las siguientes sustancias de aplicación:

Poliol 1: poliol Graft sobre la base de estireno-acrilnitrilo con una proporción de sustancias sólidas de 45 % en un poliol de polioxipropileno- polioxietileno con un índice de OH de 20 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2,7.

Poliol 2: Polioli de polioxipropileno- polioxietileno con un índice de OH de 35 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2,7.

Poliol 3: Polioli de polioxipropileno- polioxietileno con un índice de OH de 42 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2,6.

Poliol 4: Polioli de polioxietileno con un índice de OH de 525 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 3.

DEOA: Dietanolamina

Poliol HB 1: Policarbonato hiperramificado de carbonato dietílico, triol de óxido de polipropileno y con partes de ácido benzoico-CAP con un índice de OH de 75 mg de KOH/g.

Poliol HB 2: Poliéster hiperramificado de ácido adipínico y glicerina con un índice de OH de 360 mg de KOH/g.

Poliol HB 3: Policarbonato hiperramificado de carbonato dietílico y triol de polioxietileno con un índice de OH de 266 mg de KOH/g.

Poliol HB 4: Boltorn P500, de la empresa Perstorp, poliésterpolioles dendríticos sobre la base de ácido 2,2-dimetilolpropiónico con un índice de OH de 602 mg de KOH/g.

Catálisis: Catálisis con amina

Isocianato 1: toluilendiisocianato (Lupranat T 80, BASF AG) con una proporción de NCO 48,3 % en peso

Isocianato 2: Mezcla de 20 % en peso de difenilmetandiisocianato de polímero (Lupranat M20), 45 % en peso de 4,4'-diisocianato de difenilmetano y 35 % en peso de 2,4-diisocianato de difenilmetano con una proporción media de NCO de 33,3 % en peso.

A su vez, los polioles hiperramificados polioli HB 1, polioli HB 2 y polioli HB 3 se obtuvieron del siguiente modo:

Polioli HB 1:

En un matraz de 4 l, provisto con mezclador, termómetro interno y condensador de reflujo, se convirtieron entre sí carbonato dietílico (879 g, 7,44 mol) con un triol (2000 g, 4,65 mol), obtenido previamente mediante propoxilado de trimetilolpropano con 5,2 unidades de óxido de propileno, en presencia de hidróxido de potasio (0,4 g) a una presión normal y bajo gasificación ligera con nitrógeno a, aproximadamente, 140 °C. Durante el transcurso de la reacción en la mezcla de reacción se formó constantemente etanol como producto de condensación secundario, de modo que el punto de ebullición de la mezcla de reacción desciende en el transcurso de 1,5 h a 115 °C. Posteriormente, la mezcla se refrigeró brevemente a menos de 100 °C y se agregó benzoato de etilo (233 g, 1,55 mol). Luego, la mezcla de reacción se calentó nuevamente a, aproximadamente, 115 °C bajo reflujo, y durante el transcurso de la reacción la temperatura de ebullición continuó descendiendo, como ya se ha descrito anteriormente. Tras otras 4 h de tiempo de reacción, la temperatura de ebullición alcanzó los 105 °C y se mantuvo constante. Posteriormente el

condensador de reflujo fue reemplazado por un dispositivo de destilación que consiste en una columna de cuerpos llenadores de 20 cm, un refrigerador descendente y un recipiente y se extrajo por destilación el etanol en forma continua. Después de extraer un total de aproximadamente 665 g de etanol, lo cual corresponde a una conversión total en lo referente al etanol de 90 %, la mezcla de reacción fue refrigerada a 100 °C y para la neutralización del hidróxido de potasio se agregó ácido fosfórico al 85 % (0,4 g) hasta alcanzar un valor de pH de menos de 7. La mezcla se agitó durante 1 h a 100 °C. Posteriormente, el equipo de reacción fue provisto de un tubo de entrada de gas y la mezcla se despojó durante 3 h con nitrógeno. De este modo se extrajeron los demás restos de etanol o de componentes de bajo peso molecular (en total, aproximadamente 25 g).

Posteriormente, el producto fue refrigerado y analizado.

10 El índice de OH se determinó en 75 mg de KOH/g, los pesos molares se determinaron mediante GPC (eluyente = dimetilacetamida (DMAC), calibración = PMMA) en  $M_n = 1800$  g/mol,  $M_w = 15400$  g/mol.

Poliol HB 2:

15 En un matraz de 2 l, provisto de mezclador, termómetro interno, un capilar para introducir nitrógeno y un refrigerador descendente con cierre al vacío, se convirtieron entre sí ácido adipínico (877 g, 6,0 mol) con glicerina (461 g, 5,0 mol) en presencia de óxido de di-n-butilestaño (Fascat®) (3 g) a una presión normal y bajo gasificación ligera de nitrógeno, a 140 °C, y se eliminó el agua de condensación obtenida. Tras un tiempo de reacción de 4 h se redujo la presión a 50 mbar y se continuó con la condensación, hasta alcanzar un índice de acidez de 100 mg de KOH/g. Luego se llevó a una presión normal mediante la introducción de nitrógeno, se agregaron 382 g de glicerina y se policondensó nuevamente a 140 °C y a una presión reducida, hasta alcanzar un índice de acidez de 19 mg de KOH/g. Posteriormente, el producto fue refrigerado y analizado. La viscosidad fue de 5000 mPas a 75 °C, e l índice de OH se determinó con 360 mg de KOH/g.

Poliol HB 3:

25 En un matraz de 4 l, provisto con mezclador, termómetro interno y condensador de reflujo, se convirtieron entre sí carbonato dietílico (762 g, 6,45 mol) con un triol (2000 g, 6,45 mol), obtenido previamente mediante etoxilado de glicerina con 4,9 unidades de óxido de etileno, en presencia de hidróxido de potasio (0,4 g) a una presión normal y bajo gasificación ligera con nitrógeno a, aproximadamente, 120°C. Durante el transcurso de la reacción en la mezcla de reacción se formó constantemente etanol como producto de condensación secundario, de modo que el punto de ebullición de la mezcla de reacción se reduce en el transcurso de 1 h a 105 °C. Tras alcanzar una temperatura constante de ebullición, el condensador de reflujo fue reemplazado por un dispositivo de destilación que consiste en una columna de cuerpos llenadores de 20 cm, un refrigerador descendente y un recipiente y se extrajo por destilación el etanol en forma continua. Después de extraer un total de aproximadamente 480 g de etanol, lo cual corresponde a una conversión total en lo referente al etanol de 80 %, la mezcla de reacción fue refrigerada a 100 °C y para la neutralización del hidróxido de potasio se agregó ácido fosfórico al 85 % (1,2 g) hasta alcanzar un valor de pH de menos de 7. La mezcla se agitó durante 1 h a 100 °C. Posteriormente, el equipo de reacción fue provisto de un tubo de entrada de gas y la mezcla se despojó durante 3 h con nitrógeno. De este modo se extrajeron los demás restos de etanol o de componentes de bajo peso molecular (en total, aproximadamente 8 g).

Posteriormente, el producto fue refrigerado y analizado.

El índice de OH se determinó en 266 mg de KOH/g, los pesos molares se determinaron mediante GPC (eluyente = DMAC, calibración = PMMA) en  $M_n = 1500$  g/mol,  $M_w = 2.800$  g/mol.

40 Acorde a la tabla 1, se obtuvieron espumas de TDI en bloque y se analizó su dureza y elasticidad.

MT significa partes en masa, el índice es el índice isocianato.

La prueba de combustión realizada se efectuó según Cal TB 117 A, una prueba de combustión para muebles/colchones.

Tabla 1:

Formulación		Ejemplo de comparación 1	Ejemplo 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo 2	Ejemplo de comparación 3
poliol 1	MT	33,3	16,3	16,3	33,3	33,3
poliol 2	MT	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
Dietanolamina	MT	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49
Poliol HB 1	MT	-	17	-	-	-
Poliol HB 2	MT	-	-	-	4	-
Poliol HB 4	-	-	17	-	4	
agua	MT	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
estabilizador	MT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
catálisis	MT	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
isocianato 1	índice	105	105	105	105	105
características						
Densidad aparente, núcleo	kg/m <sup>3</sup>	39,2	39,3	ninguno	40,8	37,6
dureza de recalcación 40 %	kPa	4,4	5,2	más estable	4,7 5,1	
elasticidad de rebote	%	58	64	espuma	63	42
Prueba de combustión		no aprobado	-	-	aprobado	-

- En la tabla 1 se puede observar que agregando los poliésteres acordes a la invención como así también los policarbonatos acordes a la invención, se obtiene tanto una mejora de la dureza de recalcación a una compresión del 40 % como así también de la elasticidad de rebote. Por el contrario, la utilización del poliol HB 4 en concentraciones reducidas incluso provoca una desmejora de la elasticidad de rebote respecto del ejemplo de comparación 1 sin adición del polímero hiperramificado, y con una concentración mayor de poliol HB 4 se no se obtiene una espuma estable. La prueba de combustión es superada por una espuma acorde al ejemplo 2, mientras que una espuma sin poliol hiperramificado acorde al ejemplo de comparación 1 no la supera.
- 5
- 10 Acorde a la tabla 2, se obtuvieron espumas de MDI moldeadas y se analizó su dureza y elasticidad.

Tabla 2:

Formulación		Ejemplo de comparación 4	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo de comparación 5
Poliol 2	MT	76,05	72,05	72,05	72,05
Poliol 1	MT	15	15	15	15
Poliol 3	MT	4	4	4	4
DEOA	MT	0,85	0,85	0,85	0,85
Poliol HB 3	MT	-	4	-	-
Poliol HB 2	MT	-	-	4	-
Poliol HB 4		-	-	-	4
Agua	MT	2,6	2,6	2,6	2,6
Estabilizador	MT	0,5	0,5	0,5	0,5
Sistema catalizador 2	MT	1,0	1,0	1,0	1,0
Isocianato 2					
Índice	95	95	95	95	
Características					
Densidad aparente, núcleo	kg/m <sup>3</sup>	60,0	59,5	60,6	60,9
Dureza de recalación 40 %	kPa	5,4	6,3	7,3	6,5
Elasticidad de rebote	%	64	66	64	64
Acabado de superficie		+	+	+	-

El acabado de superficie se determinó a simple vista. + representa una superficie sin defectos, - es una superficie con defectos

- 5 A su vez, la implementación del polímero hiperramificado produce una mejora de la dureza de recalación con una elasticidad de rebote constante, en donde, sin embargo, en el caso de la utilización de Polioli HB 4 se observan defectos superficiales. Una mejora de la dureza especialmente marcada se lleva a cabo a través de la adición de polioli HB 2.

- 10 Acorde a la tabla 3, se obtuvieron espumas de MDI moldeadas y se analizaron sus características de amortiguación. En este caso se utilizó, como comparación, polioli 4, utilizado usualmente para la mejora de la elasticidad.

Tabla 3

Formulación		Ejemplo de comparación 6	Ejemplo 5
Poliol 2	MT	66,05	76,05
Poliol 1	MT	15	7,5
Poliol 3	MT	4,00	4,00
DEOA	MT	0,85	0,85
Poliol 4	MT	10	-
Poliol HB 1	MT	-	7,5
Agua	MT	2,6	2,6
Estabilizador	MT	0,5	0,5
Sistema catalizador 2	MT	1,0	1,0
Isocianato 2	índice	95	95
Características			
Densidad aparente, núcleo	kg/m <sup>3</sup>	60,6	61,2
Dureza de recalación 40 %	kPa	5,9	5,7
Elasticidad de rebote	%	64	61
Frecuencia de resonancia	Hz	4,44	4,36
Transmisión		6,24	4,74

Las espumas moldeadas acordes a la invención muestran valores notablemente inferiores para la transmisión en el caso de la misma frecuencia de resonancia, y con ello, una amortiguación mejorada.

## REIVINDICACIONES

1. Espuma blanda de poliuretano, obtenida mediante la mezcla de
- a) poliisocianato con
- 5 b) al menos, un alcohol de poliéter y/o alcohol de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular equivalente medio de 400 a 3000 g/mol y/o polioliol modificado por un polímero,
- c) un poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$  en el cual x tiene un valor de, al menos, 1,1 e y de, al menos, 2,1, y/o un policarbonato hiperramificado c2)
- 10 d) eventualmente, un prolongador de cadena de bajo peso molecular y/o un reticulador con un peso molecular de menos de 400 g/mol, en donde los prolongadores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato y los reticuladores 3, átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato,
- e) un catalizador,
- f) agentes de expansión y
- g) eventualmente, otras sustancias adicionales,
- 15 en donde la proporción del componente c) es de 0,01 a 80 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g).
2. Espuma blanda de poliuretano acorde a la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente b) comprende un polioliol modificado por un polímero.
3. Espuma blanda de poliuretano acorde a la reivindicación 2, **caracterizada porque** el polioliol modificado por un polímero es un polieterol de injerto o un poliesterol de injerto, con una proporción de polímeros termoplásticos de 5 a 60 % en peso, en relación al peso total del polioliol modificado por un polímero.
- 20 4. Espuma blanda de poliuretano acorde a la reivindicación 2 o 3, **caracterizada porque** el componente b) contiene hasta más del 5 % en peso de polioliol modificado por un polímero, en relación al peso total del componente b).
5. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) y el policarbonato hiperramificado c2) presentan un grado de ramificación medio de, respectivamente, 10 a 100 %.
- 25 6. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la proporción del poliéster hiperramificado c1) y del policarbonato hiperramificado c2) es, en conjunto, de 0,01 a 50 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g).
7. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) y el policarbonato hiperramificado c2) presentan un índice de OH de, respectivamente, 0 a 600 mg de KOH/g.
- 30 8. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) presenta una media numérica del peso molecular  $M_n$  de 100 a 15 000 g/mol.
9. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) presenta un índice de COOH acorde a DIN 53240 de 0 a 600 mg de KOH/g de poliéster.
- 35 10. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) se puede obtener convirtiendo
- a) uno o múltiples ácidos dicarboxílicos o uno o múltiples de sus derivados con uno o múltiples alcoholes, al menos, trifuncionales o
- 40 b) uno o múltiples ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos mayores, o uno o múltiples de sus derivados con uno o múltiples dioles, respectivamente, eventualmente en presencia de un disolvente y, opcionalmente, en presencia de un catalizador ácido, inorgánico, metalorgánico u orgánico o una enzima.

11. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c2) se puede obtener con un procedimiento que comprende, al menos, los siguientes pasos:

5 aa) conversión de, al menos, un carbonato orgánico (A) de la fórmula general  $RO[(CO)]_nOR$  con, al menos, un alcohol alifático, alifático/aromático o aromático (B), que presenta, al menos, 3 grupos OH, eliminando alcoholes ROH, para obtener uno o múltiples productos de condensación (K), asimismo, en el caso de R se trata, en cada caso, independientemente entre sí, de un radical hidrocarburo de cadena lineal o de cadena ramificada, alifático, alifático/aromático o aromático con 1 a 20 átomos de C, asimismo, los radicales R también pueden estar unidos entre sí formando un anillo y n representa un número entero entre 1 y 5, o

10 ab) conversión de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol mencionado (B) eliminando cloruro de hidrógeno así como

b) conversión intermolecular de los productos de condensación (K) obteniendo un policarbonato hiperramificado c2), en donde la proporción de los grupos OH respecto de los carbonatos en la mezcla de reacción se selecciona de modo tal que los productos de condensación (K) en el agente presenten, o bien un grupo carbonato y más de un grupo OH, o un grupo OH y más de un grupo carbonato.

15 12. Espuma blanda de poliuretano acorde a la reivindicación 11, **caracterizada porque** la mezcla de reacción acorde a la reivindicación 11 comprende adicionalmente un alcohol (B') con, al menos, dos grupos OH, con la indicación de que la funcionalidad OH media de todos los alcoholes utilizados para la fabricación del policarbonato hiperramificado c2) en su conjunto es mayor que 2.

20 13. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) obtenido y/o el policarbonato hiperramificado obtenido, es convertido en un paso de procedimiento adicional c con un reactivo de funcionalización adecuado, que puede reaccionar con los grupos OH, carboxilo y/o carbonato del poliéster y/o policarbonato.

25 14. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) obtenido o el policarbonato hiperramificado c2) obtenido, es convertido en un paso de procedimiento adicional con un reactivo de funcionalización adecuado, que además de grupos OH, grupos carboxilo o grupos carbonato también presenta otros grupos funcionales o elementos funcionales y puede reaccionar con los grupos OH y/o carboxilo y/o carbonato o carbamilo del poliéster c1) y/o del policarbonato c2).

30 15. Espuma blanda de poliuretano acorde a las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** el poliéster hiperramificado c1) y/o el policarbonato hiperramificado c2) son convertidos parcial o totalmente con isocianato a) en prepolímeros de isocianato antes de la obtención de la espuma blanda de poliuretano.

16. Procedimiento para la obtención de espumas blandas de poliuretano en el que se mezclan

a) poliisocianato con

b) al menos, un alcohol de poliéter y/o alcohol de poliéster con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular equivalente medio de 400 a 3000 g/mol y/o polioliol modificado por un polímero,

35 c) un poliéster hiperramificado c1) del tipo  $A_xB_y$  con x igual a, al menos, 1,1 e y, al menos, 2,1, y/o un policarbonato hiperramificado c2)

d) eventualmente, un prolongador de cadena de bajo peso molecular y/o un reticulador con un peso molecular de menos de 400 g/mol, en donde los prolongadores de cadena 2 presentan átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato y los reticuladores 3, átomos de hidrógeno reactivos ante isocianato,

40 e) un catalizador,

f) agentes de expansión y

g) eventualmente, otras sustancias adicionales

y se convierten en espuma blanda de poliuretano, en donde la proporción del componente c) es de 0,01 a 80 % en peso, en relación al peso total de los componentes a) a g).

**17.** Utilización de las espumas blandas de poliuretano acordes a la reivindicación 1 a 15 para la obtención de muebles, colchones, almohadas, productos ortopédicos, asientos para coches, cabeceros, apoyabrazos y alfombras para coches.