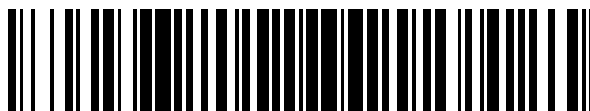


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 996**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/66** (2006.01)

**B29C 44/10** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010** **E 10775804 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014** **EP 2496624**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano mediante un agente de expansión supercrítico o cuasi-crítico**

30 Prioridad:

**06.11.2009 DE 102009053218**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.12.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**LINDNER, STEFAN;  
FRIEDERICH, WOLFGANG;  
STREY, REINHARD;  
SOTTMANN, THOMAS;  
KHAZOVA, ELENA;  
KRAMER, LORENZ;  
DAHL, VERENA y  
CHALBI, AGNES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 523 996 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

Procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano mediante un agente de expansión supercrítico o cuasi-crítico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, en el que el agente de expansión usado se presenta en estado supercrítico o cuasi-crítico. Un objeto adicional de la invención es una espuma de poliuretano nanocelular que se pueda obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Las espumas de poliuretano nanocelulares o nanoporosas son debido a sus consideraciones teóricas materiales especialmente buenos para el aislamiento térmico. A este respecto las dimensiones internas de las estructuras de espuma se encuentran en el intervalo de recorrido libre medio de una molécula de gas. De este modo se puede reducir la proporción del gas en el transporte térmico. Un grupo de polímeros usado frecuentemente en el aislamiento térmico son los poliuretanos.

En la preparación de espumas de poliuretano se hace reaccionar un componente polioli, en el que está contenido también un agente de expansión, con un isocianato. Mediante la reacción de isocianato con agua se genera dióxido de carbono que actúa también como agente de expansión.

15 La etapa decisiva para la formación de espuma y con ello para el tamaño de celda posterior de la espuma endurecida es la nucleación de agentes de expansión, debido a que cada celda en la espuma se genera a partir de una burbuja de gas. A este respecto se tiene que observar que por lo general tras la nucleación no se generen nuevas burbujas de gas, sino que el agente de expansión se difunda en las burbujas de gas ya generadas.

20 La adición de estabilizadores protege el emulsionamiento de distintos componentes, influye en la nucleación e impide la coalescencia de las burbujas de gas en crecimiento. Además influyen en la abertura de celda. En espumas de celda abierta se abren las membranas de los poros en crecimiento y se conserva inalterada la estructura de los poros.

25 Un posible enfoque es emulsionar un agente de expansión supercrítico en la mezcla de reacción y luego endurecer la espuma después de una reducción de la presión. Como variante del mismo se conoce el procedimiento POSME (principle of supercritical micro emulsion expansion). En este el agente de expansión se encuentra en forma de una microemulsión. Las microemulsiones se forman en determinadas condiciones que dependen entre otras cosas de la concentración de emulsionantes y de la temperatura. Las microemulsiones se caracterizan porque son estables y porque pueden presentar la fase no polar, es decir aquí el agente de expansión, en gotas muy pequeñas dentro de la fase polar. Los diámetros de estas gotas pueden encontrarse en un intervalo de 1 a 100 nanómetros.

30 El documento DE 10260815 A1 divulga material espumado y un procedimiento de preparación para el material espumado. El material espumado con burbujas de espuma de tamaño nanométrico se debe producir sin que se deban superar las barreras de energía que normalmente aparecen en las transformaciones de fases y en los procesos de nucleación. Relacionado con esto se encuentra el objetivo de producir de forma controlable un material espumado, que tenga una densidad cuantitativa de burbujas de espuma entre  $10^{12}$  y  $10^{18}$  por  $\text{cm}^3$  así como un diámetro medio de las burbujas de espuma entre 10 nm y 10  $\mu\text{m}$ . Es fundamental la dispersión de un segundo fluido en forma de agrupaciones en una matriz de un primer fluido. En una cámara de reacción se encuentran el primer fluido como matriz y el segundo fluido en agrupaciones. Mediante cambio de presión y/o de temperatura se transforma el segundo fluido a un estado cuasi-crítico o supercrítico con una densidad próxima a la de un líquido. De este modo el segundo fluido se encuentra completamente o casi completamente en agrupaciones, que están distribuidas uniformemente en todo el primer fluido. Mediante despresurización el segundo fluido retorna a un estado de densidad tipo gas, expandiéndose las agrupaciones dando burbujas de espuma de tamaño nanométrico. No se debe superar barrera de energía alguna, ni deben difundirse las moléculas de agente de expansión en las burbujas en crecimiento.

45 Como primer fluido se propone aquí en general una sustancia polimerizable. Se citan de forma expresa sin embargo solo acrilamida, que se polimeriza dando poli(acrilamida), y melamina que se polimeriza dando resina de melamina. El segundo fluido debería seleccionarse de un grupo de sustancias de hidrocarburos como metano o etano, además de alcanos, fluoroclorohidrocarburos o  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente se usa un material anfífilo, que debería presentar al menos un bloque proclive al primer fluido y al menos un bloque proclive al segundo fluido.

50 En lo referente a espumas de poliuretano el documento WO 2007/094780 A1 divulga una composición de resina con un polioli, un tensioactivo etoxilado/propoxilado iniciado con un compuesto de cadena corta, así como un hidrocarburo como agente de expansión. Mediante el tensioactivo etoxilado/propoxilado se aumenta la solubilidad y/o compatibilidad del agente de expansión hidrocarburo y se mejora la estabilidad de fases de la composición de resina. La composición de resina es adecuada para la reacción con isocianatos orgánicos polifuncionales para la preparación de espumas de poliuretano y poliisocianurato celulares.

55 El documento US 5484818 describe la preparación de aerogeles de poliuretano, en el que se usan un molde de presión y componentes agente de expansión en estado supercrítico.

Los tensioactivos se obtienen mediante la reacción de óxido de etileno y óxido de propileno con un iniciador del grupo de compuestos con un átomo de hidrógeno activo frente a óxido de alquileo y un grupo hidrocarburo alifático o alicíclico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, compuestos con un átomo de hidrógeno activo frente a óxido de alquileo y un grupo hidrocarburo arilo o alquilarilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> o combinaciones de los mismos. El iniciador se selecciona preferentemente del grupo de alcoholes alifáticos o alicíclicos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, fenol, alquilfenoles C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y sus combinaciones.

Como ejemplo se cita tensioactivo de óxido de propileno/óxido de etileno iniciado con butanol. De forma alternativa el tensioactivo puede comprender también un aducto de triglicérido alcoxlado o un derivado etoxilado de un éster de sorbitán. El agente de expansión puede ser un hidrocarburo alifático C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub>, hidrocarburo cicloalifático C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub> o una combinación de los mismos. Como ejemplo se citan pentanos.

Sin embargo en los ejemplos citados no se divulga composición de polioli alguna en la que por elección de los tensioactivos se presente el agente de expansión en forma de una microemulsión.

Se tratan tensioactivos de siloxano especiales entre otros en el documento US 2005/0131090 A1. Se divulga aquí un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de un poliisocianato y un polioli en presencia de un catalizador de uretanización, de un agente de expansión, de forma opcional agua y de un tensioactivo de silicona. Agentes de expansión usados son hidrocarburos C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub> o sus mezclas. Los agentes de expansión presentan un peso molecular medio  $\leq 72$  g/mol y un punto de ebullición en el intervalo de 27,8 a 50 °C. El tensioactivo de silicona comprende un copolímero de poliéter-polisiloxano, que se representa con la siguiente fórmula general:  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_x\text{-(Si(CH}_3)_2\text{(R)O)}_y\text{-Si(CH}_3)_3$ , en la que:

$\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{-O-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_a\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_b\text{-R''}$  y en la que R'' representa H,  $(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$  o  $\text{C(O)CH}_3$ . Además rige que:  $x+y+z$  sea 60-130,  $x/y$  sea 5-14 y  $z$  sea 0-4. El peso molecular total del tensioactivo, basado en la fórmula anterior, es 7.000-30.000 g/mol. La proporción en peso del siloxano en el tensioactivo es 32-70 % en peso, el peso molecular medio BAMW (blend average molecular weight) de la porción de poliéter es 450-1000 g/mol y el contenido en óxido de etileno, expresado en % en moles en la porción de poliéter es de 70-100 % en moles. Esta publicación no se refiere sin embargo a microemulsión alguna o agente de expansión en estado supercrítico. Más bien se usa el tensioactivo de siloxano como agente estabilizante de celdas.

El documento US 2004/0054022 describe la preparación de espumas de polimetano con una densidad menor, usando dióxido de carbono en estado supercrítico. Al mismo tiempo se inyecta una formulación de espuma rígida de polimetano bajo presión ambiente.

El documento GB 2365013 A divulga glicoles de silicona modificados con óxido de alquileo para composiciones de poliésterpolioli estables. Una composición de poliésterpolioli comprende un poliésterpolioli iniciado con anhídrido de ácido ftálico, un agente de expansión hidrocarburo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> y un agente de compatibilización con glicol de silicona modificado con alquileo con un valor de HLB de aproximadamente 5 a aproximadamente 8. El agente de expansión es soluble en la composición de polioli, con lo que se reduce el riesgo relacionado con tales agentes de expansión en la preparación de artículos de espuma rígida polimérica. Se preparan espumas rígidas con buena estabilidad dimensional y propiedades de aislamiento mejoradas. Igualmente se divulga un agente de compatibilización con glicol de silicona modificado con isocianato.

En esta solicitud de patente se indica que en algunos casos un agente de expansión determinado forma con el polioli y otros componentes una microemulsión. Sin embargo no se divulga a este respecto si para el agente de expansión imperan condiciones supercríticas. Más bien la referencia a microemulsiones se refiere al ensayo para la determinación de la estabilidad al almacenamiento de las composiciones de polioli. En este texto se mezclan la composición de polioli y el agente de expansión en un recipiente de vidrio con tapa, se agita y se conserva durante cinco días a temperatura ambiente. Si no tiene lugar separación de fase alguna, el agente de expansión es soluble en la composición de polioli y la composición es estable al almacenamiento. Sin embargo de una conservación en un recipiente de vidrio con cubierta a temperatura ambiente no puede esperarse condición alguna en la cual esté presente un hidrocarburo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> en estado supercrítico.

Adicionalmente se cita en esta solicitud de patente que en la preparación de las espumas las sustancias de partida se pueden introducir en un molde abierto o cerrado a una temperatura de 15 °C a 90 °C, preferentemente de 20 °C a 35 °C. A este respecto puede imperar una presión por encima de la presión atmosférica. La mezcla del isocianato con la composición de polioli, que contiene el agente de expansión disuelto, puede efectuarse mediante agitación o con presión elevada mediante inyección. La temperatura del molde puede ser de 20 °C a 110 °C, preferentemente de 30 °C a 60 °C y de forma particular de 45 °C a 50 °C. Tampoco aquí se da indicación alguna de las condiciones supercríticas que imperan para el agente de expansión.

Sería deseable obtener espumas con menores dimensiones de celda. Igualmente serían deseables nuevos procedimientos para preparar tales espumas.

Por tanto se propone de acuerdo con la invención un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que comprende las etapas de:

- preparar una mezcla, que comprende:

A) un componente reactivo frente a isocianatos;

B) un componente tensioactivo;

5 C) un componente agente de expansión seleccionado del grupo que comprende alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineales, ramificados o cíclicos, fluoroalcanos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineales, ramificados o cíclicos, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, argón y/o CO<sub>2</sub>, estando presente el componente agente de expansión C) en estado supercrítico o cuasi-crítico;

D) un componente poliisocianato;

- introducción de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) en un molde cerrado, estando configurado el molde cerrado de modo que su volumen interior y/o la presión que impera en su interior se pueda cambiar tras la introducción de la mezcla mediante acción externa;

10 - permanencia de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) en el molde cerrado durante un tiempo predeterminado de  $\geq 0$  segundos; y

- ampliación del volumen interior del molde cerrado y/o reducción de la presión que impera en el interior del molde cerrado mediante acción externa.

15 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener espumas de poliuretano con tamaños de celda especialmente pequeños. Por ejemplo, se pueden obtener espumas con un diámetro de poro medio de  $\geq 10$  nm a  $\leq 10000$  nm. En el procedimiento se usa agente de expansión supercrítico o cuasi-crítico. En el marco de la presente invención las condiciones cuasi-críticas tienen lugar si se cumple el siguiente condicionado:  $(T_c - T)/T \leq 0,4$  y/o  $(p_c - p)/p \leq 0,4$ . A este respecto significan T la temperatura que impera en el procedimiento, T<sub>c</sub> la temperatura crítica del agente de expansión o mezcla de agentes de expansión, p la presión que rige en el procedimiento y p<sub>c</sub> la presión crítica para el agente de expansión o mezcla de agentes de expansión. Preferentemente las condiciones cuasi-críticas se encuentran, cuando se cumple:  $(T_c - T)/T \leq 0,3$  y/o  $(p_c - p)/p \leq 0,3$  y con especial preferencia  $(T_c - T)/T \leq 0,2$  y/o  $(p_c - p)/p \leq 0,2$ . Sin pretender vincularse a teoría alguna se supone que con la elección de los componentes tensioactivos adecuados se forman emulsiones o microemulsiones del agente de expansión supercrítico o cuasi-crítico en la fase con componentes reactivos frente a isocianatos.

25 Presiones adecuadas para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de  $\geq 4000$  kPa (40 bar) a  $\leq 30000$  kPa (300 bar). Temperaturas adecuadas son, por ejemplo,  $\geq 10$  °C a  $\leq 80$  °C y preferentemente  $\geq 25$  °C a  $\leq 60$  °C. Son especialmente preferentes presiones y temperaturas por encima de los puntos críticos del CO<sub>2</sub>, por ejemplo  $\geq 7370$  kPa (73,7 bar) y  $\geq 31$  °C.

30 Preferentemente se introduce la mezcla de reacción en un molde cerrado manteniendo las condiciones supercríticas o cuasi-críticas para el agente de expansión. El componente agente de expansión C) se encuentra durante y tras la introducción en estado supercrítico o cuasi-crítico. Se entiende a este respecto por un molde cerrado de forma particular un molde en el que se puede establecer una sobrepresión respecto a la presión atmosférica. En el caso más sencillo se introduce en el molde la mezcla de reacción por una abertura de llenado estanca a gases. Con el molde cerrado se impide que imperen condiciones supercríticas para el agente de expansión demasiado prematuras.

35 El molde está configurado de modo que su volumen interior y/o la presión que impera en su interior se puedan cambiar tras la introducción de la mezcla de reacción mediante acción externa. Esto significa que no solo la introducción de la mezcla de reacción y una reacción subsiguiente dando una espuma cambian el volumen interior y la presión del molde. Más bien el molde presenta también otras posibilidades para llevar esto a cabo externamente y por tanto también de forma controlada.

A este respecto el molde cerrado no es una parte de un cabezal de mezcla de un dispositivo de mezcla. Más bien el molde cerrado es un molde distinto de este, en el que se endurece la mezcla de reacción introducida.

45 En el molde se puede establecer una contrapresión cuando se introduce la mezcla de reacción y esta contrapresión se puede mantener constante mientras que la mezcla permanece durante el tiempo predeterminado en el molde. Con la contrapresión se puede influir en la expansión del agente de expansión y con ello en el tamaño de las celdas. Es posible que la contrapresión se encuentre por encima de la presión crítica para el agente de expansión usado. De este modo la contrapresión puede ser, por ejemplo, de  $\geq 4000$  kPa (40 bar) a  $\leq 1500$  kPa (15 bar) o de  $\geq 7000$  kPa (70 bar) a  $\leq 1200$  kPa (12 bar). Esto se prefiere de forma particular con CO<sub>2</sub> como agente de expansión. Igualmente es posible que en el molde imperen temperaturas por encima de la temperatura crítica del agente de expansión respectivo. Esto se puede conseguir mediante un calentamiento externo. Tales temperaturas se pueden conseguir sin embargo también mediante el calor de reacción de la formación de poliuretano sin más intervención. La preparación de los componentes se puede realizar mediante un equipo a alta presión para poliuretano.

55 Tras la introducción de la mezcla de reacción en el molde, esta permanece durante un periodo de tiempo predeterminado de  $\geq 0$  segundos. También durante la permanencia de la mezcla de reacción en el molde se mantiene constante preferentemente una presión elevada. Es posible que la contrapresión se encuentre por encima

- de la presión crítica para el agente de expansión usado o que imperen condiciones cuasi-críticas. De este modo la contrapresión puede alcanzar, por ejemplo,  $\geq 4000$  kPa (40 bar) a  $\leq 15000$  kPa (150 bar) o de  $\geq 7000$  kPa (70 bar) a  $\leq 12000$  kPa (120 bar). Esto es particularmente preferente con  $\text{CO}_2$  como agente de expansión. Es igualmente posible que durante la permanencia en el molde imperen temperaturas por encima de la temperatura crítica del agente de expansión respectivo o que estén presentes relaciones cuasi-críticas. Preferentemente las permanencias son de  $\geq 1$  segundo a  $\leq 20$  minutos. La duración puede ser también de  $\geq 1$  minuto a  $\leq 12$  minutos. Durante la permanencia la espuma obtenida se reticula sin que una expansión de las burbujas de gas en la espuma aumente los tamaños de celda.
- En la última etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza mediante influencia externa una reducción de la presión o bien ampliación del volumen en el molde cerrado. En el caso más sencillo esto incluye la apertura del molde. Según el tiempo de residencia y el progreso de la reacción es también posible que una reducción de la presión lenta, controlada controle la formación de celdas en la espuma.
- Componentes A) reactivos frente a isocianatos adecuados son de forma particular polioles, poliaminas, poliaminoalcoholes y politioles.
- Ejemplos de poliaminas son etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, una mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xilendiamina,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xilendiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano, dietilmetilbencenoldiamina (DETDA), 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetano (MOCA), dimetiletildiamina, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexilmetano y 4,4'-diamino-3,5'-dietil-3',5'-diisopropildiclohexilmetano. Adicionalmente son adecuadas poliaminas poliméricas como polioxialquilenamias.
- Ejemplos de aminoalcoholes son N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y dietanolamina.
- Ejemplos de politioles son di(2-mercaptoetil)éter, pentaeritritoltetraquistioglicolato, pentaeritritoltetraquis(3-mercaptopropionato) y 1,2-bis((2-mercaptoetil)tio)-3-mercaptopropano.
- Los polioles que se pueden usar de acuerdo con la invención pueden presentar, por ejemplo, un peso molecular medio numérico  $M_n$  de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 8000$  g/mol, preferentemente de  $\geq 90$  g/mol a  $\leq 5000$  g/mol y más preferentemente de  $\geq 92$  g/mol a  $\leq 1000$  g/mol. El índice de OH del componente A) indica en el caso de un poliol añadido individualmente su índice de OH. En el caso de mezclas se indica el índice de OH medio. Este valor se puede determinar según la norma DIN 53240. La funcionalidad OH promedio de los polioles citados es, por ejemplo,  $\geq 2$ , por ejemplo en un intervalo de  $\geq 2$  a  $\leq 6$ , preferentemente de  $\geq 2,1$  a  $\leq 4$  y más preferentemente de  $\geq 2,2$  a  $\leq 3$ .
- De acuerdo con la invención polieterpolioles que se pueden usar son, por ejemplo, politetrametilenglicolpoliéteres como los que se pueden obtener mediante polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura del anillo catiónica.
- Polieterpolioles igualmente adecuados son productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y/o epíclorohidrina a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales.
- Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluenodiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol así como ésteres que presentan grupos hidroxilo de tales polioles con ácidos dicarboxílicos.
- Poliesterpolioles que se pueden usar de acuerdo con la invención son, entre otros, policondensados de di- así como adicionalmente de tri- y tetraoles y de ácidos di- así como adicionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden usar también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondiente o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.
- Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, adicionalmente 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico. Además de estos se pueden usar también polioles como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.
- Como ácidos policarboxílicos se pueden usar, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido succínico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido dodecanodioico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido cítrico o ácido trimelítico. Como fuentes de ácido se pueden usar también los anhídridos correspondientes.

En tanto la funcionalidad media del poliol que se va a esterificar sea  $\geq 2$ , se pueden usar adicionalmente también ácidos monocarboxílicos como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico. Ácidos hidroxicarboxílicos que se pueden usar como participantes de la reacción en la preparación de un poliésterpoliol con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxiesteárico y similares.

5 Lactonas adecuadas son entre otras caprolactona, butirólactona y homólogos.

Policarbonatopolioles que se pueden usar de acuerdo con la invención son policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo, policarbonatodíoles. Estos se pueden obtener con  $\text{CO}_2$  mediante reacción de derivados de ácido carbónico como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente díoles, o mediante la copolimerización de óxidos de alquileo como, por ejemplo, óxido de propileno.

10 Ejemplos de tales díoles son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y díoles modificados con lactona del tipo citado previamente.

En lugar o adicionalmente a policarbonatodíoles puros se pueden usar también poliéter-policarbonatodíoles.

15 Polieterésterpolioles que se pueden usar de acuerdo con la invención son aquellos compuestos que contienen grupos éter, grupos éster y grupos OH. Ácidos dicarboxílicos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono son adecuados para la preparación de polieterésterpolioles, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con  $\geq 4$  a  $\leq 6$  átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos aromáticos, que se pueden usar individualmente o en mezcla. A modo de ejemplo son de citar ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ftálico, ácido pimélico y ácido sebácico así como de forma particular ácido glutárico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isotereftálico. Como derivados de estos ácidos se pueden usar, por ejemplo, sus anhídridos así como sus ésteres y hemiésteres con alcoholes de bajo peso molecular, monofuncionales con  $\geq 1$  a  $\leq 4$  átomos de carbono.

25 Como componentes adicionales para la preparación de polieterésterpolioles se usan poliéterpolioles que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras como alcoholes polihidroxílicos. Las moléculas iniciadoras son al menos difuncionales, pero pueden contener dado el caso también porciones de moléculas iniciadoras de mayor funcionalidad de forma particular trifuncionales.

30 Moléculas iniciadoras son, por ejemplo, díoles con grupos OH primarios y pesos moleculares media numérica  $M_n$  preferentemente de  $\geq 18$  g/mol a  $\leq 400$  g/mol o de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 200$  g/mol como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, octanodiol-1,8, 1,10-decanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-buten-1,4-diol y 2-butin-1,4-diol, éterdíoles como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, tetrabutilenglicol, dihexilenglicol, trihexilenglicol, tetrahexilenglicol y mezclas de oligómeros de alquilenglicoles, como dietilenglicol.

35 Además de los díoles se pueden usar también polioles con funcionalidades media numérica de  $> 2$  a  $\leq 8$ , o de  $\geq 3$  a  $\leq 4$ , por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerina, sorbitán y pentaeritritol así como poli(óxido de etileno)-polioles iniciados con trioles o tetraoles con pesos moleculares medios preferentemente de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 400$  g/mol o de  $\geq 92$  g/mol a  $\leq 200$  g/mol.

40 Polieterésterpolioles se pueden preparar también mediante la alcoxilación de productos de reacción, que se obtienen mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos orgánicos y díoles. Como derivados de estos ácidos se pueden usar, por ejemplo, sus anhídridos como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico.

Se pueden obtener poliacrilatopolioles mediante polimerización por radicales de monómeros que presentan grupos hidroxilo, olefinicamente insaturados, o mediante copolimerización por radicales de monómeros que presentan grupos hidroxilo, olefinicamente insaturados dado el caso con otros monómeros olefinicamente insaturados.

45 Ejemplos de estos son acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Monómeros que presentan grupos hidroxilo adecuados, olefinicamente insaturados son de forma particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que se obtiene mediante adición de óxido de propileno en ácido acrílico así como la mezcla

50 de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que se obtiene mediante adición de óxido de propileno en ácido metacrílico. Grupos hidroxilo terminales pueden presentarse también en forma protegida. Iniciadores por radicales adecuados son los del grupo de los compuestos azo como, por ejemplo, azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de peróxidos como, por ejemplo, peróxido de di-terc-butilo.

55 Para el procedimiento de acuerdo con la invención los tensioactivos adecuados no están sometidos en lo que respecta a su elección a limitación alguna. De forma favorable los tensioactivos permiten al agente de expansión formar en la fase reactiva frente a isocianatos emulsiones o microemulsiones. Los tensioactivos son, por ejemplo, alcoholes alcoxilados como éteres de alcoholes lineales o ramificados con  $\geq 6$  a  $\leq 30$  átomos de carbono con

polialquilenglicoles con  $\geq 5$  a  $\leq 100$  unidades de óxido de alquileo, alquilfenoles alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, ésteres de ácido graso, polialquilenaminas, sulfatos de alquilo, fosfatidilinositoles, tensioactivos fluorados, tensioactivos que comprenden grupos polisiloxano y/o sulfosuccinato de bis(2-etil-1-hexilo). Los tensioactivos fluorados pueden estar perfluorados o parcialmente fluorados. Ejemplos de estos son alcoholes etoxilados parcialmente fluorados o ácidos carboxílicos.

Preferentemente el componente tensioactivo B) comprende un poli(óxido de alquileo)-poliéter terminado con siloxano. Estos tensioactivos pueden estar constituidos linealmente o ramificados. Tal tensioactivo de uso de acuerdo con la invención se puede obtener, por ejemplo, mediante la hidroxilación de un compuesto insaturado con un polisiloxano que porta el grupo Si-H. El compuesto insaturado puede ser entre otros el producto de reacción de alcohol alílico con óxido de etileno u óxido de propileno.

A modo de ejemplo el tensioactivo también se puede obtener mediante la reacción de polieteralcoholes con un polisiloxano que porta grupos Si-Cl. En el poliéter pueden estar terminados en siloxano todos los grupos terminales. Es también posible que estén presentes grupos terminales mixtos que presentan grupos terminales de siloxano y grupos terminales OH o grupos terminales OH funcionalizados mediante reacción como grupos metoxi. El extremo siloxano puede ser un grupo monosiloxano  $R_3Si-O-$  o un grupo oligo- o polisiloxano  $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[OA]$  por ejemplo con  $n \geq 1$  a  $\leq 100$ . En el caso de tensioactivos ramificados el extremo siloxano puede estar constituido también según  $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$  por ejemplo con  $m \geq 0$  a  $\leq 10$  o como polímero peine según  $R_3Si-O-[RSi[OA]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$  con  $m+n \geq 0$  a  $\leq 250$ . Preferentemente en los casos citados el resto R es un grupo alquilo, de forma particular un grupo metilo. El grupo [OA] representa un resto poli(óxido de alquileo), preferentemente poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno). El grupo [OA] puede estar unido también por un grupo de unión como, por ejemplo,  $C_3H_6$  al siloxano.

Los agentes de expansión C) que se pueden usar de acuerdo con la invención se encuentran en estado supercrítico o cuasi-crítico, es decir, por encima de la temperatura crítica y de la presión crítica. El agente de expansión puede formar una fase propia en la mezcla de reacción. Se puede usar, por ejemplo, dióxido de carbono supercrítico. Es posible que se forme el dióxido de carbono durante la reacción para dar espuma de poliuretano, por ejemplo, mediante la reacción de isocianatos con agua o con ácidos. Ejemplos de otros agentes de expansión son alcanos  $C_1-C_5$  lineales, alcanos  $C_4-C_6$  ramificados y alcanos  $C_3-C_6$  cíclicos. Ejemplos especiales de agentes de expansión son metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, ciclopentano, n-hexano, iso-hexano, 2,3-dimetilhexano y/o ciclohexano. Otros ejemplos son los derivados parcialmente o perfluorados de metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, ciclopentano, n-hexano, iso-hexano, 2,3-dimetilbutano y/o ciclohexano.

La porción del agente de expansión en la mezcla de reacción que comprende los componentes A), B) y C), pero sin D), puede ser, por ejemplo,  $\geq 5$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso. La porción del agente de expansión en la mezcla de reacción que comprende componentes A), B), C) y D) puede ser por ejemplo  $\geq 3$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso, preferentemente  $\geq 4$  % en peso a  $\leq 40$  % en peso y con especial preferencia  $\geq 5$  % en peso a  $\leq 30$  % en peso.

El componente D) es un poliisocianato, por ejemplo un isocianato con una funcionalidad  $NCO \geq 2$ . En consecuencia está presente solo una mezcla de reacción que puede reaccionar dando espumas de poliuretano o también espumas de poliisocianurato. Esta mezcla de reacción se puede producir directamente en un cabezal de mezcla.

Ejemplos de tales poliisocianatos adecuados son 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los isómeros bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano o sus mezclas de contenido discrecional en isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y/o homólogos superiores (MDI polimérico), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así como 2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo (lisindiisocianatos) con grupos alquilo  $C_1$  a  $C_6$ . Se prefiere a este respecto un isocianato del grupo de difenilmetanodiisocianato.

Además de los poliisocianatos citados previamente se pueden usar proporcionalmente también diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, carbodiimida, uretonimina, alofanato, biuret, amida, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula como, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) o trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato.

Es posible que el isocianato sea un prepolímero que se puede obtener mediante reacción de un isocianato con una funcionalidad  $NCO \geq 2$  y polioles con un peso molecular de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 8000$  g/mol y funcionalidades OH de  $\geq 1,5$  a  $\leq 6$ .

Evidentemente se pueden usar en la preparación de la espuma de poliuretano también otros coadyuvantes y aditivos habituales como catalizadores, agentes ignífugos, agentes de desmoldeo, cargas y similares.

La cantidad de grupos NCO en el componente poliisocianato D) y la cantidad de los grupos reactivos frente a isocianato del componente A) pueden encontrarse entre sí, por ejemplo, en una relación numérica de  $\geq 50:100$  a  $\leq$

500:100. Este parámetro también puede encontrarse en un intervalo de  $\geq 160:100$  a  $\leq 330:100$  o también de  $\geq 80:100$  a  $\leq 140:100$ .

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención el componente agente de expansión C) se encuentra en estado supercrítico o cuasi-crítico en la permanencia de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D). Adicionalmente tras la ampliación del volumen interior del molde cerrado y/o reducción de la presión que impera en el interior del molde cerrado el componente agente de expansión C) ya no se encuentra presente en estado supercrítico. Esta forma de proceder es ventajosa si se debe alcanzar la expansión controlada de una microemulsión del agente de expansión supercrítico.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención tras la mezcla de los componentes A), B), C) y D) impera una presión de  $\geq 4000$  kPa (40 bar) a  $\leq 15000$  kPa (150 bar). Este estado puede imperar de forma particular en un cabezal de mezcla y tras un cabezal de mezcla. La presión puede ser también  $\geq 8000$  kPa (80 bar) a  $\leq 12000$  kPa (120 bar). Con tales presiones se pueden mantener condiciones supercríticas para el agente de expansión usado.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención el componente A) comprende un poliesterpoliol con un índice de hidroxilo de  $\geq 200$  mg de KOH/g a  $\leq 600$  mg de KOH/g y un poliol de cadena corta con un índice de hidroxilo de  $\geq 800$  mg de KOH/g. Un poliesterpoliol adecuado se puede obtener, entre otros, con el nombre comercial Desmophen® VP.PU 1431 de la compañía Bayer MaterialScience AG. El índice de OH del poliesterpoliol puede ser también  $\geq 290$  mg de KOH/g a  $\leq 320$  mg de KOH/g. Polioles de cadena corta son de forma particular polioles con  $\geq 2$  a  $\leq 6$  átomos de C. Se prefiere glicerina. Esta presenta un índice de OH de 1827 mg de KOH/g. Mediante la adición del poliol de cadena corta se puede aumentar de forma favorable la polaridad de la fase de poliol.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el componente tensioactivo B) comprende un poli(óxido de etileno)-poliéter con grupos terminales de oligodimetilsiloxano, en el que el número de unidades de dimetilsiloxano es  $\leq 5$ . Tal poliéter se puede representar mediante la fórmula idealizada  $R'O-[CH_2CH_2O]_n-X-SiR(O-SiR_3)((O-SiR_2)_pR)$  con  $R = CH_3$  y  $R' = H, CH_3$  o  $COCH_3$ . A este respecto X puede ser un grupo de unión opcional como alquilo- $\alpha$  o  $\omega$ -diilo, o es  $\geq 1$  a  $\leq 100$ , preferentemente de  $\geq 5$  a  $\leq 30$  y más preferentemente de  $\geq 10$  a  $\leq 20$  y p es  $\leq 2$ . El grupo X puede ser, por ejemplo,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ . Un tensioactivo preferente es 3-(polioxietilen)propilheptametiltrisiloxano. Este se puede obtener comercialmente de la compañía Dow Corning con el nombre comercial Q2-5211®.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el componente tensioactivo B) presenta un valor de HLB de  $\geq 10$  a  $\leq 18$ . Este parámetro puede encontrarse también en un intervalo de  $\geq 11$  a  $\leq 16$  o en un intervalo de  $\geq 12$  a  $\leq 14$ . El valor de HLB (balance hidrófilo-lipófilo) describe la porción hidrófila y lipófila de tensioactivos principalmente no iónicos. El valor de HLB para tensioactivos no iónicos puede calcularse como sigue:  $HLB = 20 \cdot (1 - M_h/M)$ , siendo  $M_h$  la masa molecular de la porción hidrófoba de una molécula y M la masa molecular de la molécula completa.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el componente tensioactivo B) se encuentra unido covalentemente a un compuesto reactivo frente a isocianatos o unido a un poliisocianato. Preferentemente la unión se realiza mediante un grupo OH libre del tensioactivo. Una unión covalente a un poliol puede realizarse, por ejemplo, en el caso de un poliesterpoliol mediante una reacción de esterificación con un grupo terminal ácido del poliol. La unión a un poliisocianato se realiza mediante reacción de un grupo NCO con un grupo OH libre del tensioactivo. Mediante la unión covalente del tensioactivo a un componente de la matriz de poliuretano se inmoviliza este de modo que se puede impedir un desbordamiento de la espuma de poliuretano obtenida.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el componente poliisocianato D) es difenilmetano-4,4'-diisocianato monomérico y/o polimérico. Tal poliisocianato se puede obtener con el nombre comercial Desmodur® 44V70L como una mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de mayor funcionalidad de la compañía Bayer MaterialScience AG.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, en la mezcla que comprende los componentes A), B) y C) la porción en peso relativa y del componente tensioactivo B) en la composición total es de  $\geq 0,05$  a  $\leq 0,3$ . Esta mezcla puede comprender también otros coadyuvantes y aditivos habituales. La expresión "mezcla que comprende A), B) y C)" se entiende como la formulación acabada antes de la adición del poliisocianato. Preferentemente la mezcla presenta adicionalmente una temperatura de  $\geq 20$  °C a  $\leq 80$  °C. En estas condiciones se pueden esperar con el menor uso de tensioactivo posible microemulsiones del agente de expansión en la fase de poliol. El valor de  $\gamma$  puede encontrarse también de  $\geq 0,10$  a  $\leq 0,26$  o también de  $\geq 0,15$  a  $\leq 0,20$ . La temperatura puede encontrarse entre  $\geq 20$  °C y  $\leq 80$  °C.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran los componentes A), B), C), y D) en las siguientes cantidades:

A) de  $\geq 25$  % en peso a  $\leq 30$  % en peso

B) de  $\geq 4$  % en peso a  $\leq 15$  % en peso

C) de  $\geq 5$  % en peso a  $\leq 40$  % en peso

D) de  $\geq 30$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso.

A este respecto los datos suman en % en peso  $\leq 100$  % en peso. Cantidades preferentes de los componentes son:

5 A) de  $\geq 27$  % en peso a  $\leq 29$  % en peso

B) de  $\geq 8$  % en peso a  $\leq 12$  % en peso

C) de  $\geq 8$  % en peso a  $\leq 20$  % en peso

D) de  $\geq 40$  % en peso a  $\leq 50$  % en peso.

10 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el molde cerrado, en el que se introduce la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) comprende un volumen interior limitado por junta móvil para la acogida de la mezcla y la posición de la junta móvil pueden ser modificada mediante presión mecánica y/o mediante presión de fluido. De este modo se ejerce la influencia externa del volumen y de la presión en el interior del molde. Esta forma de realización se aclara más adelante a modo de ejemplo en relación con las figuras 1 y 3.

15 Un objeto adicional de la presente invención es una espuma de poliuretano, que se obtiene mediante un procedimiento de acuerdo con la invención. En cuanto a detalles del procedimiento se hace referencia a la anterior realización. La espuma de acuerdo con la invención puede presentar, por ejemplo, una densidad aparente según la norma DIN EN 1602 de  $\geq 10 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 300 \text{ kg/m}^3$  y preferentemente de  $\geq 20 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 100 \text{ kg/m}^3$ . Se encuentran usos preferentes para la espuma de acuerdo con la invención en el aislamiento térmico.

20 La espuma de acuerdo con la invención no se encuentra a pesar de la menor densidad en forma de un aerogel. Los aerogeles, tal como se describen en el documento WO 2006/128872 A1 y las referencias ahí citadas, se obtienen separando en la etapa de secado un fluido en estado supercrítico del cuerpo de gel. Sin embargo a este respecto no se obtiene espuma alguna. Se generan estructuras esféricas particuladas.

25 En una forma de realización de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención se encuentra esta como espuma con un diámetro de poro medio de  $\geq 10 \text{ nm}$  a  $\leq 10000 \text{ nm}$ . El diámetro de poro puede ser también  $\geq 20 \text{ nm}$  a  $\leq 1000 \text{ nm}$  y de  $\geq 40 \text{ nm}$  a  $\leq 800 \text{ nm}$ . Preferentemente se determina el diámetro de poro mediante microscopio electrónico y se determina la dimensión de los poros. Son procedimientos alternativos la determinación mediante intrusión de mercurio (norma DIN 66133) y la sorción de nitrógeno (norma DIN 66134).

30 En una forma de realización adicional de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención esta presenta una densidad de poros de  $\geq 10^7 \text{ poros/cm}^3$  a  $\leq 10^{18} \text{ poros/cm}^3$ . La densidad de poros se determina mediante microscopio electrónico. Para ello respecto se determina sobre una superficie transversal representativa de la espuma la cantidad de poros por unidad de superficie y se extrapola al volumen. La densidad de poros puede encontrarse también en un intervalo de  $\geq 10^9 \text{ poros/cm}^3$  a  $\leq 10^{16} \text{ poros/cm}^3$  y preferentemente de  $\geq 10^{12} \text{ poros/cm}^3$  a  $\leq 10^{14} \text{ poros/cm}^3$ .

35 En una forma de realización adicional de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención esta presenta una conductividad térmica de  $\geq 6 \text{ mW/m K}$  a  $\leq 30 \text{ mW/m K}$ . Esta se puede determinar mediante la norma DIN 52616 y también se encuentra en un intervalo de  $\geq 8 \text{ mW/m K}$  a  $\leq 25 \text{ mW/m K}$  y preferentemente  $\geq 10 \text{ mW/m K}$  a  $\leq 20 \text{ mW/m K}$ . Preferentemente se trata esta espuma de una espuma expandida con  $\text{CO}_2$  pura. En otras palabras el componente agente de expansión usado para la preparación de esta espuma es exclusivamente  $\text{CO}_2$ .

40 La presente invención se aclara más detalladamente mediante los siguientes ejemplos en relación con las figuras. Estas muestran:

FIG. 1 a 3 moldes cerrados que se pueden usar de acuerdo con la invención

FIG. 4 una representación de la temperatura T frente al contenido en tensioactivo y para el sistema caracterizado en el ejemplo 1

45 FIG. 5 una representación de la temperatura T frente al contenido en tensioactivo y para el sistema caracterizado en el ejemplo 2

FIG. 6 y 7 tomas de microscopio electrónico de barrido de la espuma obtenida en el ejemplo 3

FIG. 8 y 9 tomas de microscopio electrónico de barrido de la espuma obtenida en el ejemplo 4

La figura 1 muestra un molde cerrado que se puede usar de acuerdo con la invención. El molde presenta una

carcasa 10 exterior con una abertura para llenado 30 que se puede cerrar con el dispositivo de cierre 20, representada esquemáticamente. La mezcla que comprende los componentes de reacción necesarios se introduce por ahí en el molde. Una junta 40 realizada en forma de émbolo puede moverse dentro de la carcasa 10. De este modo se consigue dentro del molde un volumen limitado por la junta 40 para la acogida de la mezcla de reacción. La posición de la junta 40 dentro de la carcasa puede fijarse mediante desplazamiento por medio de empuje de la prolongación en forma de varilla de la junta 40 que sobresale de la carcasa 10, por ejemplo mediante presión mecánica.

La figura 2 muestra otro molde cerrado que se puede usar de acuerdo con la invención. El molde presenta igualmente una carcasa exterior 10 con una abertura de llenado 30 que se puede cerrar mediante el dispositivo de bloqueo 20, representada esquemáticamente. La mezcla que comprende los componentes de reacción necesarios se introduce por ahí en el molde. La influencia externa de la presión en el molde se realiza mediante disposición de una presión de gas por un dispositivo de válvula 60 adicional. Esto se representa esquemáticamente y se puede cerrar según necesidad por medio del dispositivo de cierre 50. Es planteable en el marco de la presente invención que la abertura de llenado 30 y el dispositivo de válvula 60 se combinen entre sí. A modo de ejemplo puede montarse también un cabezal de mezcla dispuesto en la abertura de llenado 30 a la vez que el molde se presiona con presión de gas.

La figura 3 muestra otro molde cerrado que se puede usar de acuerdo con la invención. El molde presenta igualmente una carcasa exterior 10 con una abertura de llenado 30 que se puede cerrar mediante el dispositivo de bloqueo 20, representada esquemáticamente. La mezcla que comprende los componentes de reacción necesarios se introduce por ahí en el molde. Dentro de la carcasa 10 se encuentra una junta 70 móvil o también que flota libremente. De este modo se consigue dentro del molde un volumen limitado por la junta 40 para la acogida de la mezcla de reacción (volumen de reacción). Por la otra parte de la junta 70 se obtiene un volumen adicional dentro del molde 10, que se debería designar aquí como volumen de trabajo. En contraposición al molde mostrado en la figura 1 no se modifica la posición de la junta mediante presión mecánica, sino mediante presión de gas. Mediante un dispositivo de válvula 60 que se puede cerrar según necesidad con el dispositivo de bloqueo 50, se aplica en el volumen de trabajo la presión. De este modo se puede ampliar o reducir el volumen de trabajo respecto al volumen de reacción. Esto va acompañado de una ampliación o reducción de la presión en el volumen de reacción. Evidentemente no sólo se pueden introducir gases mediante el dispositivo de válvula 60 en el volumen de trabajo, sino que también otros fluidos como por ejemplo líquidos hidráulicos.

En los ejemplos y figuras el valor  $\alpha$  da la porción en peso relativa del agente de expansión, por ejemplo de la fase no polar en la mezcla de poliol/agente de expansión. El valor  $\Psi$  designa las fracciones de masa de los componentes individuales en la fase polar. El valor  $\gamma$  designa la porción en peso relativa del componente tensioactivo en toda la composición. En las figuras las referencias 1 significan una región de una fase en la que aparecen microemulsiones, 2 una región de dos fases en la que el tensioactivo está disuelto en la fase polar y 2 una región de dos fases en la que el tensioactivo está disuelto en la fase no polar.

Los ejemplos individuales se refieren respectivamente a sistemas de poliol/agente de expansión/tensioactivo determinados. Dentro de los ejemplos se caracterizaron más detalladamente distintas formulaciones con distintas porciones  $\alpha$  del agente de expansión. Con porción  $\alpha$  respectivamente constante se cambió la porción  $\gamma$  del componente tensioactivo. La composición del componente tensioactivo propiamente se mantuvo constante en los respectivos ejemplos. La temperatura del sistema se registró y se interpolaron las líneas de unión entre los puntos de media para determinar los límites entre las regiones de una, dos y tres fases. De este modo se obtuvo un diagrama que es comparable a un diagrama de Kahlweit-Fisch (M. Kahlweit, R. Strey, *Angewandte Chemie International Edition*, tomo 28(8), página 654 (1985)). Es de especial interés para la caracterización del sistema el punto de corte de las líneas de unión. Con posición conocida del punto de corte en el sistema de coordenadas de  $\gamma$  y  $T$  se puede esperar una microemulsión con una porción de tensioactivo  $\gamma$  y un poco mayor.

Los nombres de sustancias usadas en los ejemplos tienen el siguiente significado:

Desmophen® VP.PU 1431: poliesterpoliol difuncional de la compañía Bayer MaterialScience AG, índice de OH 310 mg de KOH/g

TCP: Tris(2-cloroisopropil)-fosfato

Q2-5211®: poli(óxido de etileno)-poliéter siloxilado de la compañía Dow Corning, 3-(polioxietileno)propilheptametiltrisiloxano, grupos terminales: OH y heptametiltrisiloxano, 32 % de grupos siloxano, 68 % de unidades de óxido de etileno; valor de HLB de la porción de OE: 11,5

Desmorapid® 726b: catalizador de la compañía Bayer MaterialScience AG

DBTL: dilaurato de dibutilestano

Desmodur® 44V70L: mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de alta funcionalidad de la compañía Bayer MaterialScience AG

Desmodur® 85/25: mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de alta funcionalidad de la compañía Bayer MaterialScience AG

### Ejemplo 1

5 En este ejemplo se usó para el componente tensioactivo Q2-5211®. Como agente de expansión se usó CO<sub>2</sub> supercrítico (CO<sub>2</sub>sc). El componente polioliol era una mezcla de 80 partes en peso de Desmophen® VP.PU 1431, 15 partes en peso de glicerina y 15 partes en peso de TCPP. Esto corresponde a fracciones de masa de  $\Psi_{VP.PU\ 1431} = 0,728$ ,  $\Psi_{Glicerina} = 0,136$  y  $\Psi_{TCPP} = 0,136$ . Se usaron formulaciones con  $\alpha = 0,15$  y  $\alpha = 0,30$ . La presión en este ejemplo fue de 22000 kPa (220 bar). Los resultados se reproducen en la figura 4. En el punto de corte de las líneas de unión en el diagrama de fases se determinaron los siguientes parámetros:

| Valor $\alpha$ | Valor $\gamma$ | Temperatura en el punto de corte |
|----------------|----------------|----------------------------------|
| 0,15           | 0,22           | 48 °C                            |
| 0,30           | 0,29           | 58 °C                            |

### 10 Ejemplo 2

Aquí se usó el mismo sistema que en el ejemplo 1, por tanto Q2-5211®, CO<sub>2</sub> supercrítico y como componente polioliol una mezcla de 80 partes en peso de Desmophen® VP .PU 143 1, 15 partes en peso de glicerina y 15 partes en peso de TCPP. Esto corresponde de nuevo a fracciones de masa de  $\Psi_{VP.PU\ 1431} = 0,728$ ,  $\Psi_{Glicerina} = 0,136$  y  $\Psi_{TCPP} = 0,136$ . Con un valor  $\alpha$  de 0,15 se varió la presión. Se reproducen los resultados en la figura 5. De este ejemplo se puede desprender el conocimiento de que la posición de la región de microemulsión se puede ajustar mediante cambio de la presión. En el punto de corte de las líneas de unión en el diagrama de fases se determinaron los siguientes parámetros:

| Presión             | Valor $\gamma$ | Temperatura en el punto de corte |
|---------------------|----------------|----------------------------------|
| 26000 kPa (260 bar) | 0,22           | 48 °C                            |
| 22000 kPa (220 bar) | 0,23           | 48 °C                            |
| 18000 kPa (180 bar) | 0,23           | 48 °C                            |
| 14000 kPa (140 bar) | 0,25           | 48 °C                            |
| 10000 kPa (100 bar) | 0,25           | 48 °C                            |
| 8000 kPa (80 bar)   | 0,26           | 48 °C                            |

### Ejemplo 3

20 Se hizo reaccionar una microemulsión que se obtiene según las indicaciones de los ejemplos 1 y 2 dando una espuma de poliuretano. A este respecto se adicionó CO<sub>2</sub> a la mezcla de polioles, TCPP y tensioactivo a 58 °C y a una presión de 17000 kPa (170 bar). Sin pretender limitarse a teoría alguna se supone a este respecto que se formó una microemulsión de gotas de CO<sub>2</sub>sc en la fase polioliol. Esta emulsión se adicionó a un cabezal de mezcla con el poliisocianato. A continuación se aplicó la mezcla de reacción a un molde con una contrapresión de 8000 kPa (80 bar). Como resultado en lo que respecta al CO<sub>2</sub> imperan en el molde siempre condiciones supercríticas. Solo tras la introducción en el molde acondicionado térmicamente a 60 °C y un cierto tiempo de residencia se redujo la presión a presión normal.

La formulación era como sigue:

| Componente            | Índice de OH     | Partes en peso | % en peso |
|-----------------------|------------------|----------------|-----------|
| Desmophen® VP.PU 1431 | 310 mg de KOH/g  | 80             | 23,49 %   |
| Glicerina             | 1827 mg de KOH/g | 15             | 4,41 %    |
| TCPP                  | 0                | 15             | 4,41 %    |
| Q2-5211®              | No determinado   | 45             | 13,22 %   |
| Desmorapid® 726b      | 0                | 0,30           | 0,09 %    |
| CO <sub>2</sub>       | 0                | 24,69          | 7,25 %    |

Desmodur® 44V70L (contenido en NCO  
30,9 % en peso)

160,53

47,14 %

Parámetros de reacción:

|                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| Temperatura del isocianato: | 58 °C                 |
| Temperatura del polioli:    | 58 °C                 |
| Tiempo de mezcla:           | 2 segundos            |
| Contrapresión:              | 8000 kPa (80 bar)     |
| Tiempo de desmoldeo:        | 10 minutos            |
| Descompresión:              | después de 10 minutos |
| Valor $\gamma$ :            | 0,13                  |
| Valor $\alpha$ :            | 0,08                  |

- 5 Los valores  $\alpha$  y  $\gamma$  se han calculado incluyendo al isocianato. El peso alcanzó en total 120 gramos. La espuma obtenida se ensayó mediante microscopio electrónico de barrido. Las figuras 6 y 7 muestran tomas de microscopio electrónico de barrido con distintas escalas. Se aprecia que en la espuma formada se han formado poros con un diámetro claramente menor de 1  $\mu\text{m}$ . El radio de poro promedio fue de  $240 \pm 79 \text{ nm}$ . La densidad cuantitativa promedio de los poros fue de  $2,2 \cdot 10^{11}$ . Sin pretender vincularse a teoría alguna, se supone que las celdas en la espuma con la maduración de Oswald durante la polimerización llegaron a ser mayores que en la microemulsión original.
- 15

#### Ejemplo 4

| Componente                                           | Índice de OH     | Partes en peso | % en peso |
|------------------------------------------------------|------------------|----------------|-----------|
| Desmophen® VP.PU 1431                                | 310 mg de KOH/g  | 80             | 26,31 %   |
| Glicerina                                            | 1827 mg de KOH/g | 15             | 4,93 %    |
| TCCP                                                 | 0                | 15             | 4,93 %    |
| Q2-5211®                                             | No determinado   | 45             | 14,80 %   |
| Desmorapid® 726b                                     | 0                | 0,30           | 0,10 %    |
| DBTL                                                 | 0                | 0,06           | 0,02      |
| CO <sub>2</sub>                                      | 0                | 22,04          | 7,25 %    |
| Desmodur® 85/25 (contenido en NCO<br>32,6 % en peso) |                  | 126,64         | 41,65 %   |

Parámetros de reacción:

|                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| Temperatura del isocianato: | 34 °C                 |
| Temperatura del polioli:    | 33 °C                 |
| Tiempo de mezcla:           | 2 segundos            |
| Contrapresión:              | 10000 kPa (100 bar)   |
| Tiempo de desmoldeo:        | 10 minutos            |
| Descompresión:              | después de 10 minutos |
| Valor $\gamma$ :            | 0,15                  |
| Valor $\alpha$ :            | 0,09                  |

- 20 Los valores  $\alpha$  y  $\gamma$  se han calculado incluyendo al isocianato. El peso alcanzó en total 120 gramos. La espuma obtenida se ensayó mediante microscopio electrónico de barrido. Las figuras 8 y 9 muestran tomas de microscopio electrónico de barrido con distintas escalas. Se aprecia que en la espuma formada se han formado poros con un
- 25

diámetro claramente menor de 1  $\mu\text{m}$ . El radio de poro promedio fue de  $180 \pm 59$  nm. La densidad cuantitativa promedio de los poros fue de  $3,6 \cdot 10^{11}$ . Sin pretender vincularse a teoría alguna, se supone que las celdas en la espuma con la maduración de Oswald durante la polimerización llegaron a ser mayores que en la microemulsión original.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que comprende las etapas de:
  - preparar una mezcla, que comprende:
    - A) un componente reactivo frente a isocianatos;
    - 5 B) un componente tensioactivo;
    - C) un componente agente de expansión seleccionado del grupo que comprende alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineales, ramificados o cíclicos, fluoroalcanos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> lineales, ramificados o cíclicos, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, argón y/o CO<sub>2</sub>, estando presente el componente agente de expansión C) en estado supercrítico o cuasi-crítico;
    - D) un componente poliisocianato;
  - 10 - introducción de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) en un molde cerrado, estando configurado el molde cerrado de modo que su volumen interior y/o la presión que impera en su interior se puedan modificar tras la introducción de la mezcla mediante acción externa;
  - permanencia de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) en el molde cerrado durante un tiempo predeterminado de  $\geq 0$  segundos; y
  - 15 - ampliación del volumen interior del molde cerrado y/o reducción de la presión que impera en el interior del molde cerrado mediante acción externa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la permanencia de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D), el componente agente de expansión C) está presente en estado supercrítico o cuasi-crítico y en el que adicionalmente tras la ampliación del volumen interior del molde cerrado y/o la reducción de la presión que impera en el interior del molde cerrado el componente agente de expansión C) ya no está presente en estado supercrítico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que tras la mezcla de los componentes A), B), C), y D) impera una presión de  $\geq 4000$  kPa (40 bar) a  $\leq 1500$  kPa (150 bar).
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente A) comprende un poliesterpoliol con un índice de hidroxilo  $\geq 200$  mg de KOH/g a  $\leq 600$  mg de KOH/g y un poliol de cadena corta con un índice de hidroxilo  $\geq 800$  mg de KOH/g.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente tensioactivo B) es un poli(óxido de etileno)-poliéter con grupos terminales de oligodimetilsiloxano, en el que el número de unidades de dimetilsiloxano es  $\leq 5$ .
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente tensioactivo presenta un valor de HLB  $\geq 10$  a  $\leq 18$ .
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente tensioactivo B) está presente unido covalentemente a un compuesto reactivo frente a isocianatos o unido a un poliisocianato.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente poliisocianato D) comprende difenilmetano-4,4'-diisocianato monomérico y/o polimérico.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la mezcla que comprende los componentes A), B) y C) la porción en peso relativa y del componente tensioactivo B) en la composición total es  $\geq 0,05$  a  $\leq 0,3$ .
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los componentes A), B), C) y D) están presentes en las siguientes cantidades:
  - A)  $\geq 25$  % en peso a  $\leq 30$  % en peso
  - 40 B)  $\geq 4$  % en peso a  $\leq 15$  % en peso
  - C)  $\geq 5$  % en peso a  $\leq 40$  % en peso
  - D)  $\geq 30$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el molde cerrado en el que se introduce la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) comprende un volumen interior limitado por una junta móvil (40, 70) para acoger la mezcla y en el que la posición de la junta móvil (40, 70) se puede cambiar mediante presión mecánica y/o mediante presión de fluido.

12. Espuma de poliuretano, a excepción de aerogeles, que se puede obtener mediante un procedimiento según la reivindicación 1.
13. Espuma de poliuretano según la reivindicación 12, que se presenta como espuma con un diámetro de poro medio de  $\geq 10$  nm a  $\leq 10000$  nm.
- 5 14. Espuma de poliuretano según la reivindicación 12 con una densidad de poros de  $\geq 10^7$  poros/cm<sup>3</sup> a  $\leq 10^{18}$  poros/cm<sup>3</sup>.
15. Espuma de poliuretano según la reivindicación 12 con una conductividad térmica de  $\geq 6$  mW/m K a  $\leq 30$  mW/m K.

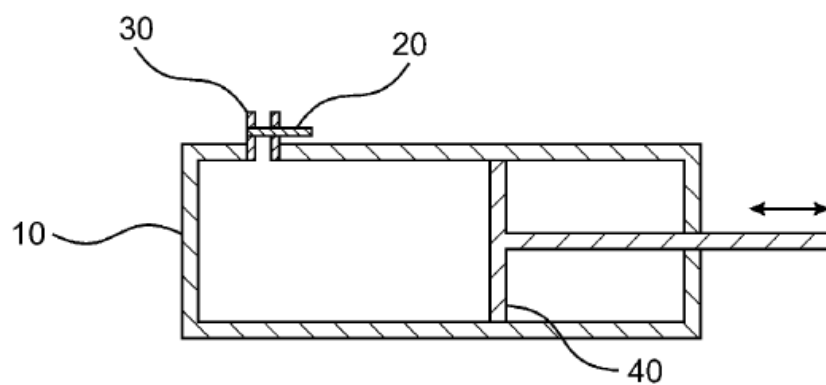


FIG. 1

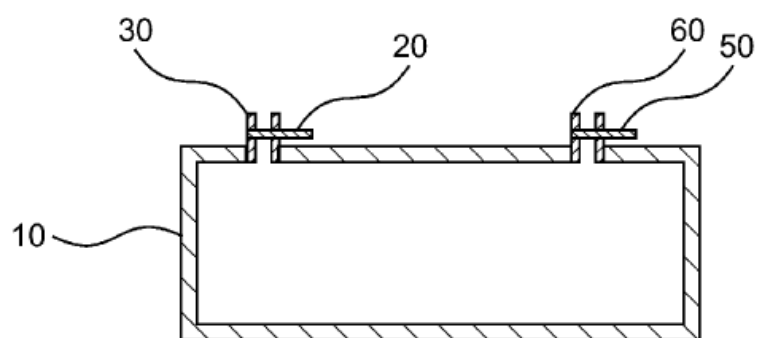


FIG. 2

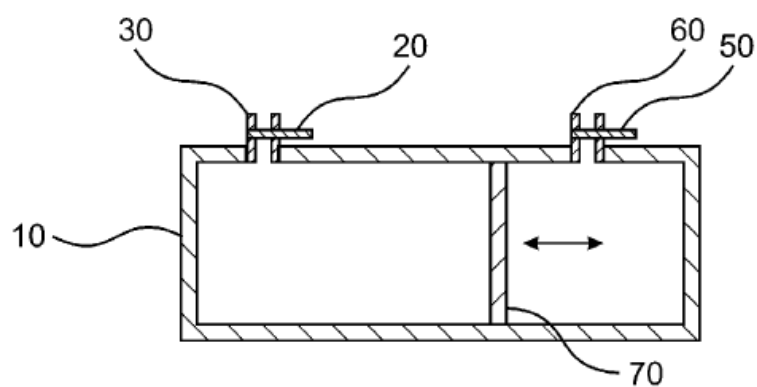


FIG. 3

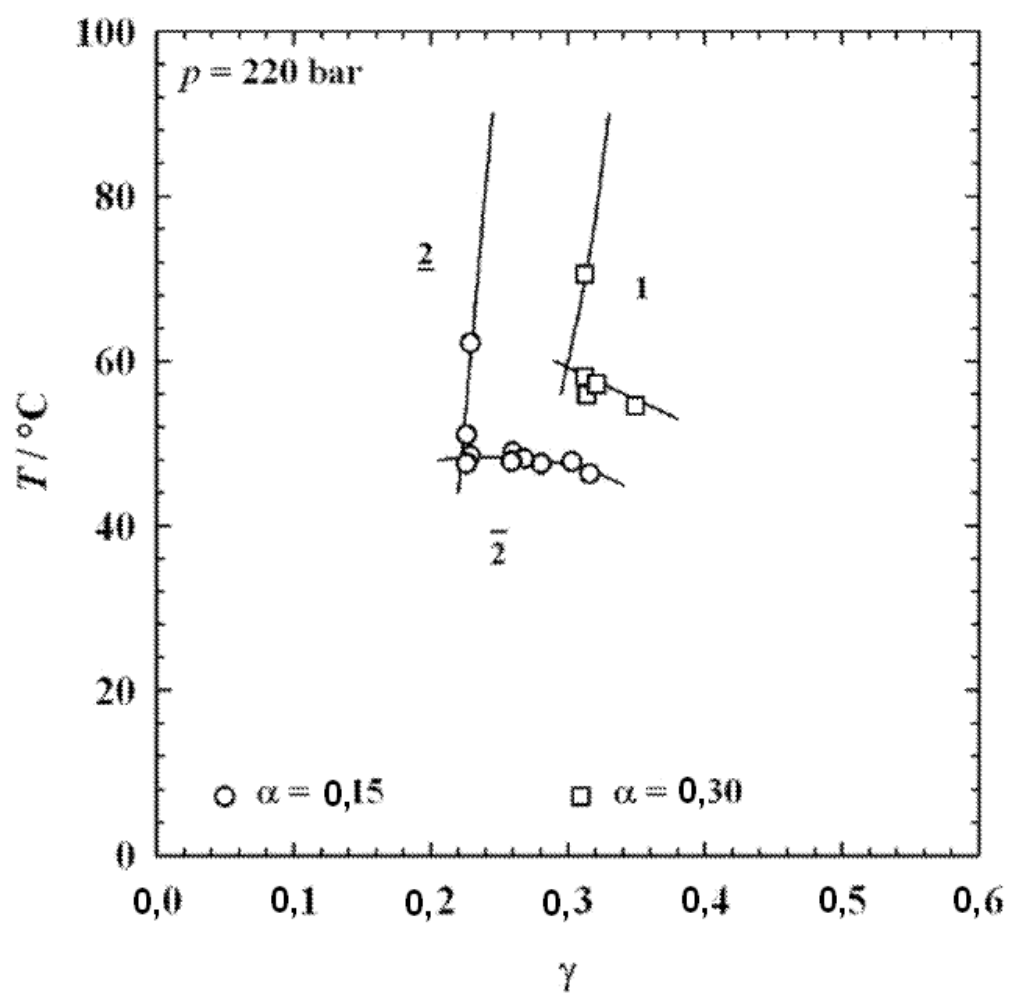


FIG. 4

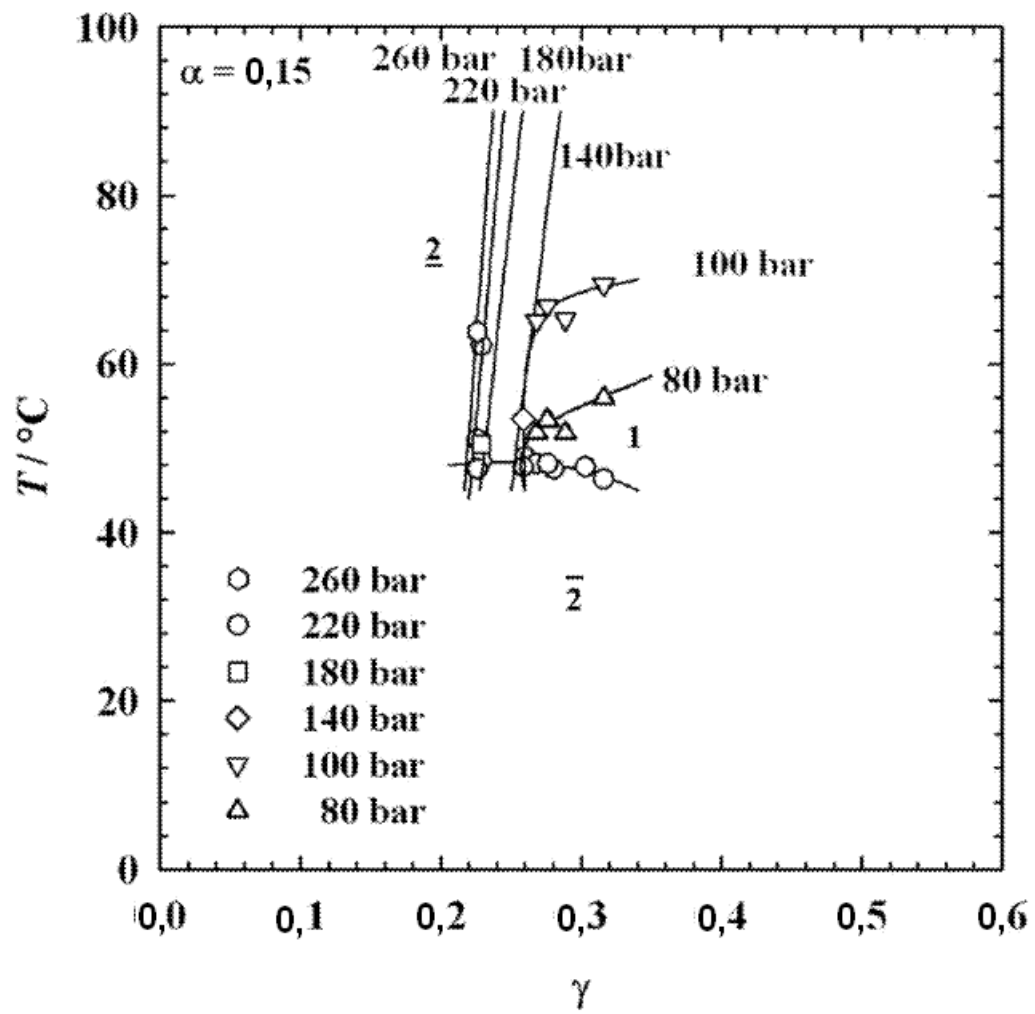


FIG. 5

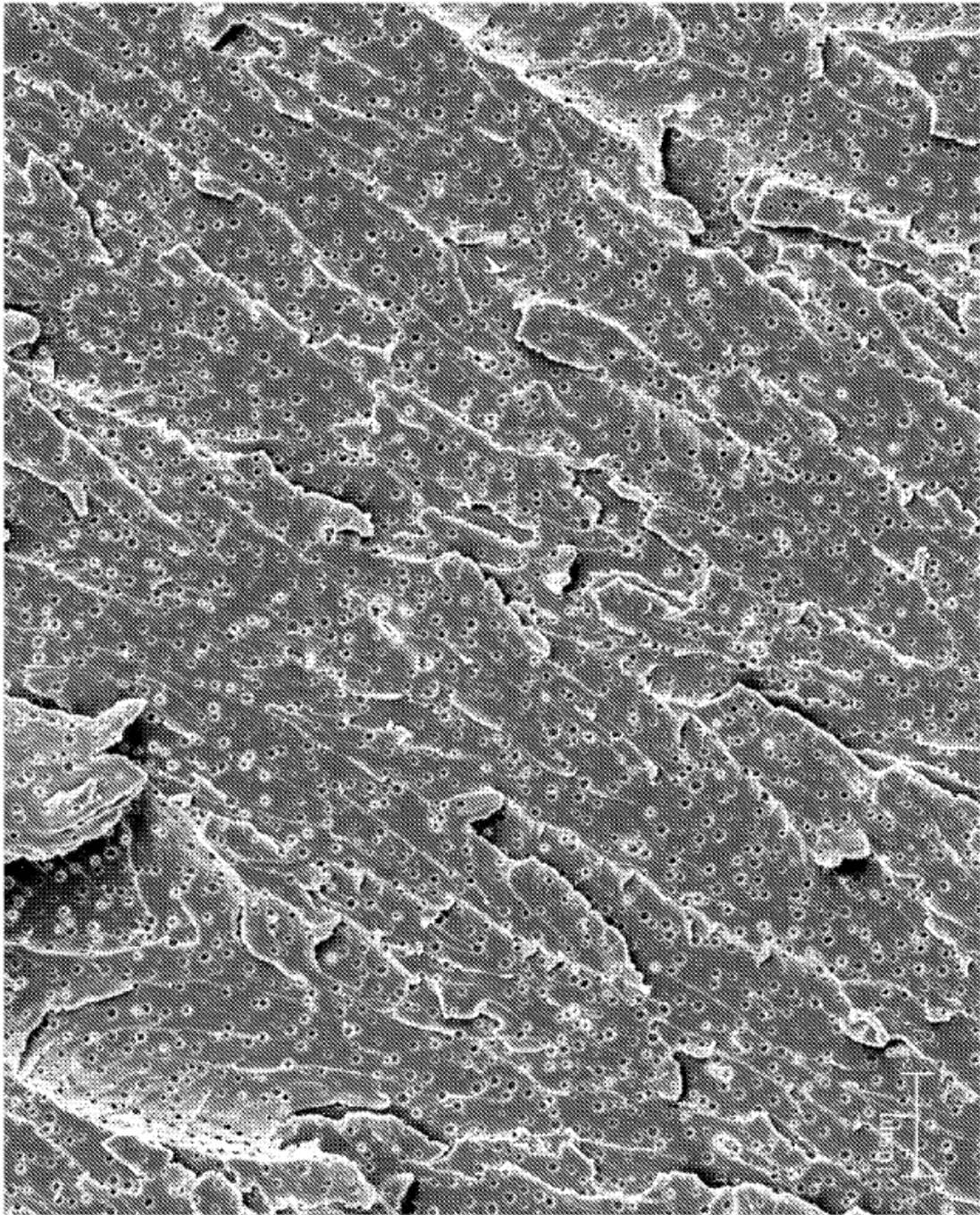


FIG. 6

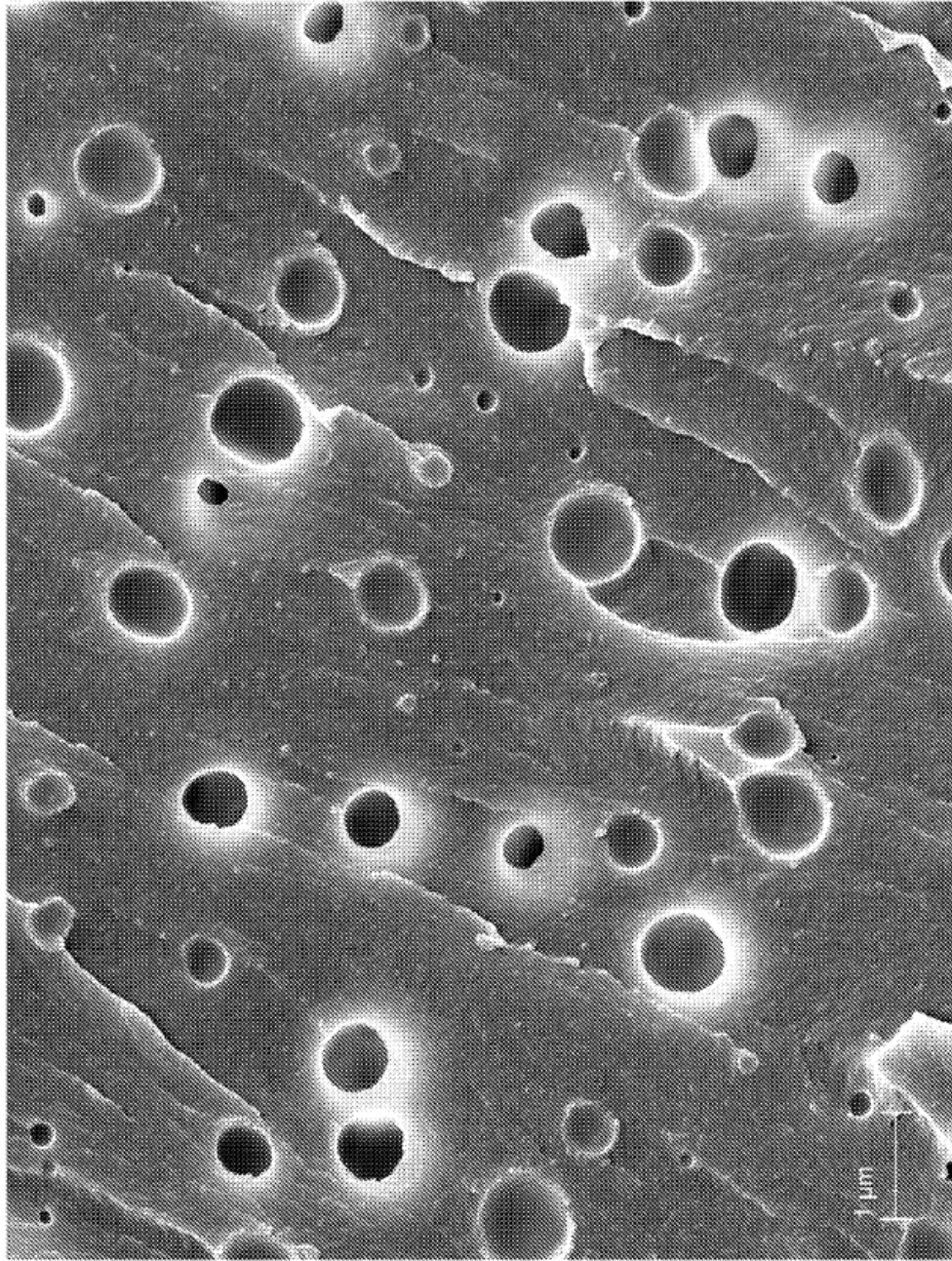


FIG. 7

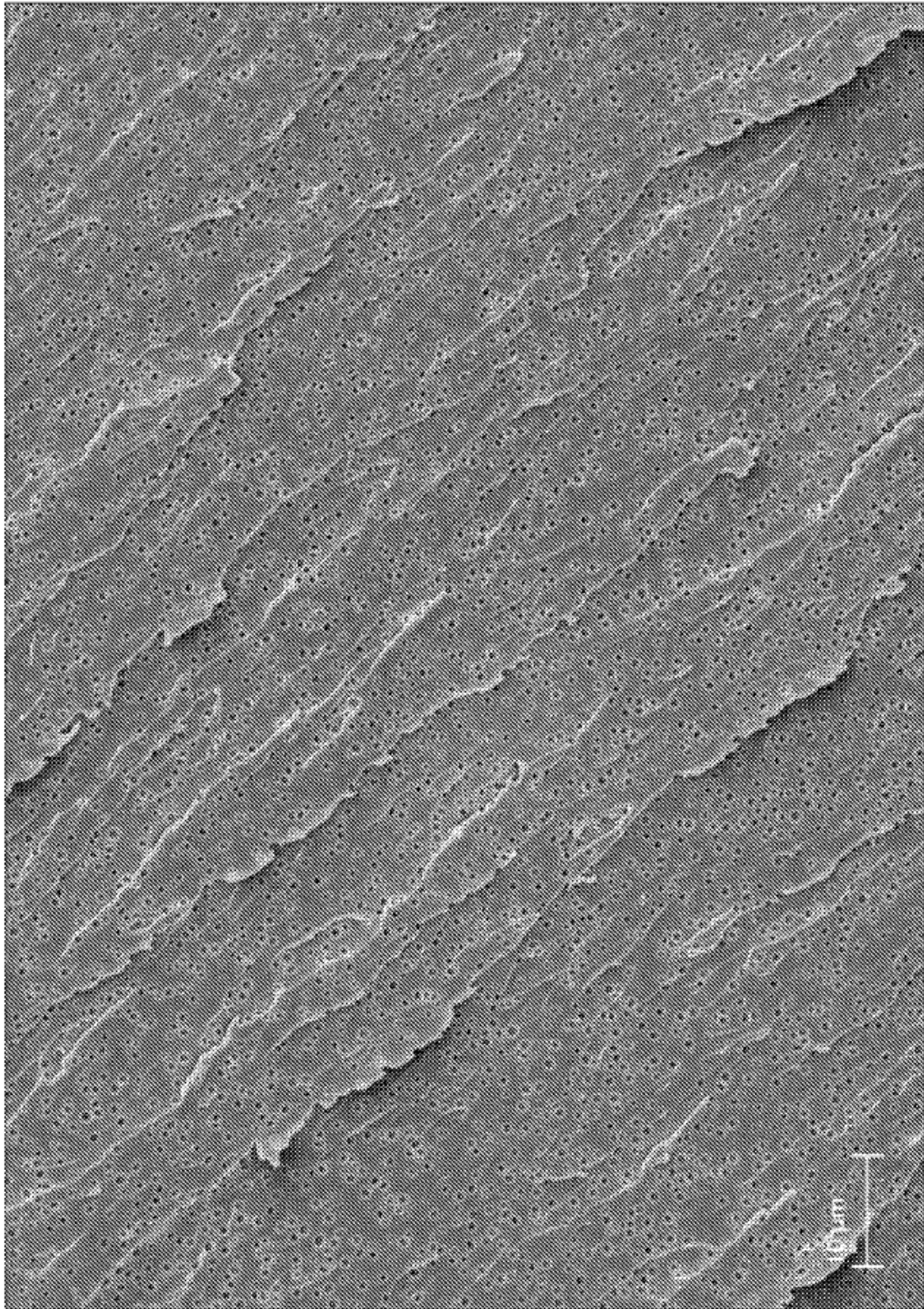


FIG. 8

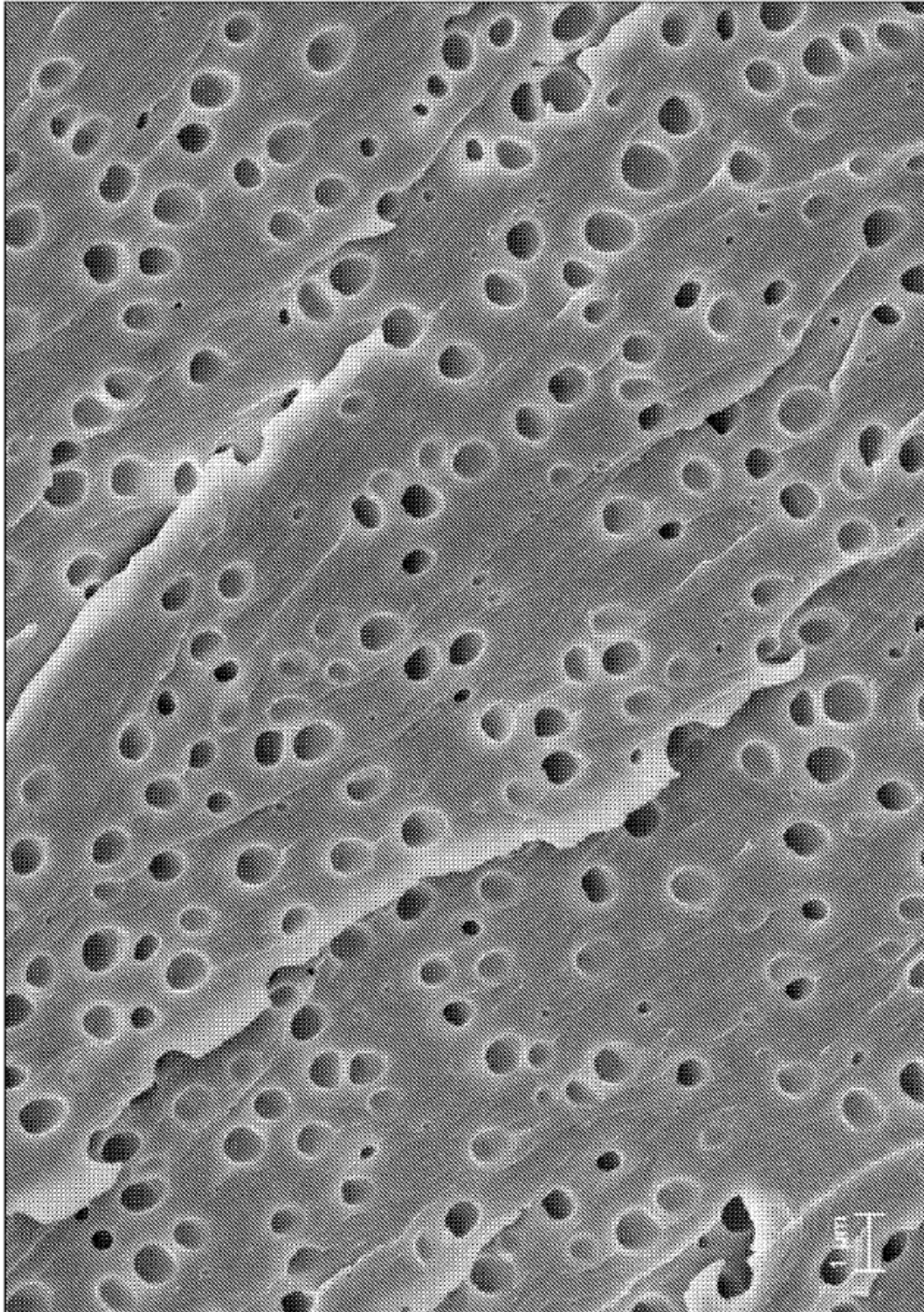


FIG. 9