

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 258**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/72** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 83/00** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09719587 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2254925**

54 Título: **Elastómeros de poliuretano de celda gruesa**

30 Prioridad:

**14.03.2008 EP 08152768**  
**07.07.2008 EP 08159849**  
**13.08.2008 EP 08162280**  
**23.12.2008 EP 08172757**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.12.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MOHMEYER, NILS;**  
**FRITZ, RALF;**  
**HABICHT, ANNIKA;**  
**TEPE, DANIELA;**  
**PRISSOK, FRANK;**  
**HARMS, MICHAEL;**  
**BRUCHMANN, BERND;**  
**SCHÖNFELDER, DANIEL;**  
**FREIDANK, DANIEL;**  
**EMGE, ANDREAS y**  
**EISENHARDT, ANDREA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 524 258 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

Elastómeros de poliuretano de celda gruesa

La presente invención se refiere a una espuma de poliuretano de celda abierta que contiene estructuras de poliéster y poliéter con una densidad de 70 a 300 g/l, 1 a 20 celdas/cm, una resiliencia de rebote mayor del 30 %, un alargamiento de rotura mayor del 200 %, una resistencia al desgarro progresivo mayor de 1,2 N/mm y una resistencia a la tracción mayor de 200 kPa. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una esponja de poliuretano de celda abierta según la invención y a su uso como esponja de limpieza de tubos.

Se deducen otras formas de realización de la presente invención de las reivindicaciones, la descripción y los ejemplos. Se entiende que las características anteriormente citadas y aquellas por ilustrar todavía a continuación del objeto según la invención no solo son utilizables en la combinación dada respectiva, sino también en otras combinaciones, sin apartarse del marco de la invención.

El uso de espumas basadas en poliuretano con fines de limpieza es conocido y se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2006058675 o EP 903360. Son desventajas en dichas espumas de limpieza la mayoría de veces las malas propiedades mecánicas. Así, las espumas de limpieza conocidas basadas en poliuretano muestran a un intervalo de densidad menor de 300 g/dm<sup>3</sup> una capacidad de absorción de agua la mayoría de veces insuficiente, un tamaño de celda demasiado bajo, así como propiedades mecánicas solo limitadas, como por ejemplo resistencia al desgarro y alargamiento de desgarro demasiado bajos o resistencia al desgarro progresivo demasiado baja. Por esta razón, para las aplicaciones exigentes con altos requisitos de propiedades mecánicas de la esponja de limpieza, como limpieza de tubos, son conocidas solo espumas de limpieza basadas en goma o látex. Estas son fabricables sin embargo solo con un gran coste industrial y las propiedades de desgarro progresivo de estas espumas son limitadas.

Era por tanto objetivo de la presente invención suministrar espumas con una densidad de 70 a 300 g/l que no mostrasen estas desventajas.

El objetivo según la invención se consigue mediante una espuma de poliuretano de celda abierta con una densidad de 70 a 300 g/l, 1 a 20 celdas/cm, una resiliencia de rebote mayor del 30 %, un alargamiento de rotura mayor del 200 %, una resistencia al desgarro progresivo mayor de 1,2 N/mm y una resistencia a la tracción mayor de 200 kPa. En una forma de realización especial, la espuma de poliuretano de celda abierta según la invención contiene estructuras de poliéster y poliéter.

Se entiende a este respecto por espuma de poliuretano de celda abierta una espuma de poliuretano según la norma DIN 7726, que presenta más de un 50 % de celdas abiertas. Preferiblemente, el grado de celdas abiertas asciende al menos al 70 %, con especial preferencia al menos al 85 % y con particular preferencia al 90 %, medido según la norma DIN ISO 4590.

Las espumas de poliuretano de celda abierta según la invención pueden prepararse según distintos procedimientos. En una primera forma de realización, se obtiene la espuma de poliuretano de celda abierta según la invención mediante un procedimiento en el que se mezclan a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1), b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles, c) agente de expansión que contiene agua, así como eventualmente d) alargador de cadena, e) catalizador, así como f) otros coadyuvantes y/o aditivos dando una mezcla de reacción y se dejan reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto a2), a3) y b) se utilizan al menos un polieterol y al menos un poliesterol, y el contenido de polieterol es mayor del 5 % en peso referido al peso total de los componentes a2), a3) y b) y la funcionalidad media de los compuestos a2), a3) y b) es menor de 2,4.

En una segunda forma de realización, se obtienen las espumas de poliuretano de celda abierta según la invención mediante un procedimiento en el que se mezclan a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1), b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles, c) agente de expansión que contiene agua así como eventualmente d) alargador de cadena, e) catalizador así como f) otros coadyuvantes y/o aditivos dando una mezcla de reacción, y se deja reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y polieterpoliol de alta funcionalidad, con una funcionalidad de al menos 4 y un peso molecular de 5000 a 30.000 g/mol.

En una tercera forma de realización, se obtienen las espumas de poliuretano de celda abierta según la invención mediante un procedimiento en el que se mezclan a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1), b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles, c) agente de expansión que

contiene agua así como eventualmente d) alargador de cadena, e) catalizador así como f) otros coadyuvantes y/o aditivos dando una mezcla de reacción, y se deja reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y copolímero (C) con una funcionalidad frente a isocianato de al menos 4 y un peso molecular de 20.000 a 200.000 g/mol.

5 En una cuarta forma de realización, se obtienen las espumas de poliuretano de celda abierta según la invención mediante un procedimiento en el que se mezclan a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1), b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles, c) agente de expansión que  
10 contiene agua así como eventualmente d) alargador de cadena, e) catalizador así como f) otros coadyuvantes y/o aditivos dando una mezcla de reacción, y se deja reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y poliéster hidrófobo hiperramificado.

15 En una quinta forma de realización, se obtienen las espumas de poliuretano de celda abierta según la invención mediante un procedimiento en el que se mezclan a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1), b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles, c) agente de expansión que  
20 contiene agua así como eventualmente d) alargador de cadena, e) catalizador así como f) otros coadyuvantes y/o aditivos dando una mezcla de reacción, y se deja reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y policarbonato hidrófobo hiperramificado.

Los compuestos que presentan grupos isocianato usados para la fabricación de espumas de poliuretano según la invención comprenden compuestos basados en a1) metanodifenildiisocianato (designado en adelante como MDI),  
25 en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, preferiblemente menor del 20 % en peso y particularmente menor del 10 % en peso, referido al peso total del MDI. Son ejemplos 4,4'-metanodifenildiisocianato, 2,4-metanodifenildiisocianato y mezclas de metanodifenildiisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares de metanodifenildiisocianato (MDI polimérico). Se prefiere usar 4,4'-MDI. El 4,4'-MDI usado preferido puede contener de 0 a 20 % en peso de 2,4' MDI y pequeñas cantidades, de hasta aproximadamente un  
30 10 % en peso, de MDI modificado con alofanato, carbodiimida o uretonimina. Pueden utilizarse también pequeñas cantidades de polifenileno-polimetileno-poliisocianato (MDI polimérico). Además de MDI, pueden estar contenidos también eventualmente otros isocianatos como toluendiisocianato, isoforondiisocianato o hexametildiisocianato en pequeñas cantidades. Preferiblemente, además de MDI y sus derivados, no están contenidos otros isocianatos.

Los compuestos que presentan grupos isocianato (a) se utilizan preferiblemente en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar el MDI anteriormente  
35 descrito (a-1), por ejemplo a temperaturas de 30 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con polieteroles (a2) y/o poliesteroles (a3), hasta prepolímero. Se utilizan preferiblemente como polieteroles (a2) y poliesteroles (a3) los polieteroles y poliesteroles descritos en b). A este respecto, pueden utilizarse además de prepolímeros de poliisocianato basados en poliéter así como prepolímeros de poliisocianato basados en poliéster, y  
40 sus mezclas, también prepolímeros de poliisocianato basados en poliéteres y poliésteres, así como sus mezclas con los prepolímeros de poliisocianato citados anteriormente. Preferiblemente, se utilizan como compuesto que presenta grupos isocianato a) prepolímeros de poliisocianato basados en poliéter, así como mezclas de prepolímeros de poliisocianato basados en poliéter y prepolímeros de poliisocianato basados en poliéster. El contenido de NCO del prepolímero se encuentra a este respecto preferiblemente en el intervalo de 6 a 30 %, con especial preferencia de  
45 10 a 28 % y particularmente de 13 a 25 %.

Eventualmente, en la preparación del prepolímero de isocianato se añaden a los polioles citados alargadores de cadena habituales (a4). Dichas sustancias se describen a continuación en d).

Como compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles b) pueden utilizarse compuestos con un peso molecular mayor de 450 g/mol y grupos reactivos frente a  
50 isocianato. Preferiblemente, se utilizan polieteroles y/o poliesteroles.

Los polieteroles se fabrican según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene en su mayoría de 2 a 3 átomos de hidrógeno unidos reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis como pentacloruro de antimonio o fluoruro de boro-eterato de uno o varios óxidos de alquileo de 2  
55 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son óxidos de alquileo adecuados, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Además, pueden utilizarse como catalizadores también compuestos de cianuro multimetálico, denominados catalizadores DMC. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, alternando consecutivamente o como mezclas. Preferiblemente, los polieterpolioles presentan al menos un 75 % de óxido de propileno. Si se utiliza

polieterpoliol para la preparación de prepolímeros de poliisocianato, se utiliza preferiblemente para la preparación de los polieterpolioles exclusivamente óxido de propileno como óxido de alquilenos.

Se tienen en consideración como moléculas iniciadoras agua o alcoholes di- o trihidroxílicos, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

- 5 Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropileno-polioxietileno-polioles, poseen preferiblemente una funcionalidad menor de 4, preferiblemente de 1,7 a 3, con especial preferencia de 2 a 2,7, y pesos moleculares de 450 a 12.000, preferiblemente de 500 a 12.000, con especial preferencia de 700 a 8.000 g/mol y particularmente de 900 a 3.000 g/mol.

- 10 Los poliesterpolioles pueden prepararse por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 6 átomos de carbono y alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dioles, de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en consideración, por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto tanto individualmente como en mezcla entre sí. En lugar de ácidos dicarboxílicos libres, pueden utilizarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferiblemente, se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones cuantitativas de, por ejemplo, 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y particularmente ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes di- y polihidroxílicos particularmente dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3,3-dimetilpentano-1,5-diol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Se usan preferiblemente etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden utilizarse además poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxycaproico. Se usan preferiblemente etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y/o 1,6-hexanodiol.

- 25 Para la preparación de poliesterpolioles, pueden policondensarse ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o derivados, y alcoholes polihidroxílicos sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio o argón, entre otros, en estado fundido a temperaturas de 150 a 250 °C, preferiblemente de 180 a 220 °C, eventualmente a presión reducida, hasta el índice de acidez deseado, que es preferiblemente menor de 10, con especial preferencia menor de 2. Según una forma de realización preferida, se policondensa como mezcla de esterificación a las temperaturas anteriormente citadas hasta un índice de acidez de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30, a presión normal, y a continuación a una presión menor de 50 kPa, preferiblemente de 5 a 15 kPa. Se tienen en consideración como catalizadores de esterificación, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, 35 óxidos metálicos o sales metálicas. La policondensación puede llevarse a cabo sin embargo también en fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o arrastre como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para destilación azeotrópica del agua de condensación. Para la preparación de poliesterpolioles, se policondensan ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados y alcoholes polihidroxílicos ventajosamente en relación molar de 1:1 a 1:8, preferiblemente de 1 : 1,05 a 1,2. Eventualmente, pueden añadirse como agente de detención de cadena también 40 ácidos monocarboxílicos habituales en la condensación. Los poliesterpolioles obtenidos poseen preferiblemente una funcionalidad de 1,8 a 4, particularmente de 2 a 3, y un peso molecular de 480 a 3.000, preferiblemente de 1.000 a 3.000 g/mol.

- Son además adecuados como compuestos de alto peso molecular b) con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato los polioles modificados con polímero, preferiblemente poliesteres o polieteres 45 modificados con polímero, con especial preferencia polieteres o poliesteres de injerto, particularmente polieteres de injerto. En este sentido, se trata del denominado poliol polimérico, que presenta habitualmente un contenido de polímeros preferiblemente termoplásticos de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 55 % en peso, con especial preferencia de 30 a 55 % en peso, y particularmente de 40 a 50 % en peso. Estos poliesteres poliméricos se describen, por ejemplo, en los documentos WO 05/098763 y EP-A-250.351 y se preparan habitualmente mediante polimerización radical de monómeros olefínicos adecuados, por ejemplo, estireno, 50 acrilonitrilo, (met)acrilatos, ácido (met)acrílico y/o acrilamida, en un poliesterol que sirve como base de injerto. Las cadenas laterales se generan en general mediante la transferencia de radicales de las cadenas poliméricas crecientes a poliesteres o polieteres. El poliol polimérico contiene, además de copolimerizados de injerto, predominantemente homopolímeros de olefinas, dispersados en poliesterol o polieterol no alterado.

- 55 En una forma de realización preferida, se usan en exceso como monómeros acrilonitrilo, estireno, acrilonitrilo y estireno, con particular preferencia estireno. Los monómeros se polimerizan eventualmente en presencia de otros monómeros, un macrómero, un moderador y con el empleo de un iniciador radical, la mayoría de veces compuestos azoicos o peroxídicos, en un poliesterol o polieterol como fase continua. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en los documentos DE 111.394, US 3.304.273, US 3.383.351, US 3.523.093, DE 1.152.536 y 60 DE 1.152.537.

Durante la polimerización radicalica, se incorporan los macrómeros a la cadena copolimérica. Así, se forman copolímeros de bloque con un bloque de poliéster o poliéter y otro de poliacrilonitriloestireno, que actúan en la interfase de la fase continua y la fase dispersada como mediador de fases y reprimen la aglomeración de las partículas de poliésterol polimérico. La proporción de macrómeros asciende habitualmente a 1 a 20 % en peso, referido al peso total de los monómeros utilizados para la preparación del polioli polimérico.

Si en el compuesto de alto peso molecular b) está contenido polioli polimérico, este se presenta preferiblemente junto con otros polioles, por ejemplo polieteroles, poliesteroles o mezclas de polieteroles y poliesteroles. Los polioles poliméricos pueden estar contenidos, por ejemplo referido al peso total del componente (b), en una cantidad de 7 a 90 % en peso, o de 11 a 80 % en peso. Con especial preferencia, se trata en el polioli polimérico de poliésterol polimérico o polieterol polimérico.

Los compuestos de alto peso molecular b) pueden contener también urea y sus derivados poliméricos en forma dispersada.

La funcionalidad media de los compuestos a2), a3) y b) es menor de 2,4, preferiblemente menor de 2,3 y con especial preferencia de 1,7 a 2,2.

Además, en la fabricación de espumas de poliuretano, se añaden agentes de expansión (c) que contienen agua. Pueden utilizarse como agentes de expansión (c), además de agua, compuestos de acción química y/o física conocida generales adicionales. Se entiende por agentes de expansión químicos compuestos que, mediante reacción con isocianato, forman productos en forma de gas como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Se entiende por agentes de expansión físicos compuestos que se disuelven o emulsionan en los ingredientes de fabricación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de formación de poliuretano. A este respecto, se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como, por ejemplo, alcanos perfluorados como perfluorohexano, hidrocarburos fluoroclorados y éteres, ésteres, cetonas, acetales así como compuestos inorgánicos y orgánicos que liberan nitrógeno al calentar, o mezclas de los mismos, por ejemplo, hidrocarburos (ciclo)alifáticos de 4 a 8 átomos de carbono, o fluorohidrocarburos como Solkane® 365 mfc de la compañía Solvay Fluorides LLC. En una forma de realización preferida, se utiliza como agente de expansión una mezcla que contiene al menos uno de estos agentes de expansión y agua, particularmente agua como único agente de expansión.

A este respecto, se utiliza el agente de expansión en cantidades tales que la densidad de la espuma de poliuretano según la invención ascienda a 70 a 300 g/dm<sup>3</sup>. Si se utiliza agua como único agente de expansión, el contenido de agua está habitualmente en el intervalo de 0,4 a 2 % en peso, preferiblemente de 0,6 a 1,8 % en peso, con especial preferencia de 0,8 a 1,5 % en peso, referido al peso total de los componentes (b) a (f).

Se utilizan como alargador de cadena (d) sustancias con un peso molecular preferiblemente menor de 450 g/mol, con especial preferencia de 60 a 400 g/mol, presentando el alargador de cadena dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Estos pueden utilizarse individualmente o preferiblemente en forma de mezclas. Preferiblemente, se utilizan dioles con pesos moleculares menores de 400, con especial preferencia de 60 a 300 y particularmente de 60 a 150. Se tienen en consideración como moléculas iniciadoras, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos de 2 a 14, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, como etilenglicol, 1,3-propanodiol, pentanodiol, tripropilenglicol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol o dipropilenglicol, y preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)hidroquinona y poli(óxidos de alquilenos) de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo basados en óxido de etileno y/o 1,2-propileno y los dioles citados anteriormente. Se prefieren especialmente como alargadores de cadena (d) monoetilenglicol, 1,4-butanodiol o mezclas de los mismos.

Eventualmente, pueden utilizarse, además de alargadores de cadena, también reticulantes. A este respecto, se trata de sustancias con un peso molecular menor de 450 g/mol y 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, por ejemplo, trioles como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerina y trimetilolpropano o poli(óxidos de alquilenos) de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo basados en óxido de etileno y/o 1,2-propileno y los trioles anteriormente citados como moléculas iniciadoras. Preferiblemente, no se utiliza en la segunda a quinta formas de realización ningún agente humectante.

Si se usan los alargadores (d), se utilizan estos convenientemente en cantidades de 1 a 60 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 50 % en peso, y particularmente de 2 a 40 % en peso, referido al peso de los componentes (b) a (f).

Como catalizadores (e) para la fabricación de espumas de poliuretano se usan preferiblemente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que contienen grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) y eventualmente (d) con compuestos que presentan grupos isocianato (a). Se citan, por ejemplo, amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, *N*-metil-, *N*-etil-, *N*-ciclohexilmorfolina, *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilbutanodiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilhexanodiamina, pentametildietilenotriamina, tetrametildiaminoetiléter, urea, bis-(dimetilaminopropil)urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(3,3,0)-octano y preferiblemente 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y compuestos de alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, *N*-metil- y *N*-etildietanolamina y

dimetiletanolamina. Se tienen igualmente en consideración compuestos organometálicos, preferiblemente compuestos organoestánicos 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 dialquilestano (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, maleato de dibutilestano y diacetato de dioctilestano, así como carboxilatos de bismuto como neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o mezclas de los mismos. Los compuestos organometálicos pueden utilizarse solos o preferiblemente en combinación con aminas fuertemente básicas. Si se trata en el componente (b) de un éster, se utilizan con exclusiva preferencia catalizadores de amina.

Preferiblemente, se usan de 0,001 a 5 % en peso, particularmente de 0,05 a 2 % en peso, de catalizador o combinación de catalizadores, referido al peso del componente (b).

A la mezcla de reacción para la fabricación de la espuma de poliuretano pueden añadirse eventualmente también otros coadyuvantes y/o aditivos (f). Se citan, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, otros agentes antiadherentes, cargas, colorantes, pigmentos, agentes protectores de la hidrólisis, sustancias absorbentes de olores y sustancias de acción fungistática y/o bacteriostática.

Se tienen en consideración como sustancias tensioactivas, por ejemplo, compuestos que sirven para favorecer la homogeneización de las sustancias de partida y eventualmente también son adecuados para regular la estructura de celda. Se citan, por ejemplo, emulsionantes como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales alcalinas o de amonio de ácido dodecilbencenosulfónico dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma como polimerizados mixtos de siloxano-oxialquileño y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ácido ricinoico, aceite de ricino sulfonado y aceite de cacahuete, y reguladores de celda como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano. Para mejorar el efecto emulsionante, la estructura de celda y/o la estabilización de la espuma, son adecuados además acrilatos oligoméricos con restos de polioxialquileño y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se utilizan habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del componente (b).

Se citan, por ejemplo, como otros agentes antiadherentes adecuados: productos de reacción de ésteres de ácido graso con poliisocianatos, sales de polisiloxanos y ácidos grasos que contienen grupos amino, sales de ácidos carboxílicos (ciclo)alifáticos saturados o insaturados de al menos 8 átomos de C y aminas terciarias, así como particularmente agentes separadores internos como ésteres y/o amidas de ácido carboxílico, fabricados mediante esterificación o amidación de una mezcla de ácido montánico y al menos un ácido carboxílico alifático de al menos 10 átomos de C con al menos alcanolaminas, polioles y/o poliaminas difuncionales con pesos moleculares de 60 a 400 g/mol, como se da a conocer por ejemplo en el documento EP 153.639, mezclas de aminas orgánicas, sales metálicas de ácido esteárico y ácidos mono- y/o dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos, como se da a conocer por ejemplo en el documento DE-A-3.607.447, o mezclas de un compuesto imino, la sal metálica de un ácido carboxílico y eventualmente un ácido carboxílico, como se da a conocer por ejemplo en el documento US 4.764.537. Preferiblemente, las mezclas de reacción según la invención no contienen otros agentes separadores.

Han de entenderse como cargas, particularmente cargas de acción reforzante, las cargas, agentes reforzantes, agentes de carga, agentes de recubrimiento y demás orgánicos e inorgánicos habituales en sí conocidos. Se citan, por ejemplo, en detalle: cargas inorgánicas como rocas volcánicas, minerales silíceos, por ejemplo filosilicatos como antigorita, bentonita, serpentina, hornblenda, anfíbol, crisotilo y talco, óxidos metálicos como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxido de cinc y óxidos de hierro, sales metálicas como creta y barita y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio, entre otros. Se usan preferiblemente caolín (China Clay), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales en forma de fibras naturales y sintéticas como wollastonita, fibras de metal y particularmente de vidrio de distinta longitud, que eventualmente pueden aprestarse. Se tienen en consideración como cargas orgánicas, por ejemplo; hollín, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados de injerto, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano y poliéster basadas en ésteres de ácido dicarboxílico aromático y/o alifático y particularmente fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse individualmente o como mezclas, y se añaden a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente de 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes (a) a (c).

A este respecto, es esencial para la invención que para las respectivas formas de realización del procedimiento según la invención se mantengan determinadas condiciones.

En una primera forma de realización del procedimiento según la invención, debe utilizarse en la fabricación de la espuma de poliuretano de celda abierta según la invención en los componentes a2), a3) y b) al menos un polieterol y al menos un poliésterol. El contenido de polieterol es a este respecto mayor del 5 % en peso, preferiblemente de mayor del 10 % en peso a menor del 95 % en peso, con especial preferencia de mayor del 12 % en peso a menor

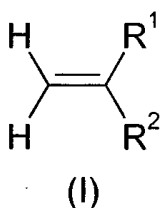
del 70 % en peso y particularmente de mayor del 15 a menor del 50 % en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes a2), a3) y b).

- Preferiblemente, se utiliza a este respecto como compuesto que presenta grupos isocianato un prepolímero de poliisocianato basado en polieterol. Se prefiere especialmente como compuesto que presenta grupos isocianato una mezcla de un prepolímero de poliisocianato basado en polieterol y un prepolímero de poliisocianato basado en poliésterol. Con especial preferencia, la relación en peso de prepolímero de poliisocianato basado en polieterol y prepolímero de poliisocianato basado en poliésterol asciende a 35 : 65 a 70 : 30 y particularmente a 40 : 60 a 60 : 40. Se utiliza en este caso preferiblemente como compuesto de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato (b) exclusivamente poliésterol o poliésterol polimérico, con especial preferencia exclusivamente poliésterol. Como alternativa, puede utilizarse también como compuesto de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato (b) exclusivamente polieterol cuando se utiliza como prepolímero de poliisocianato un prepolímero de poliisocianato basado en poliésteres.

- En una segunda forma de realización del procedimiento según la invención, los componentes a2) y b) contienen una mezcla de poliésterpoliol y un polieterol de alta funcionalidad con una funcionalidad de al menos 4 y un peso molecular de 5.000 a 30.000 g/mol. Preferiblemente, se trata en el caso del polieterol de alta funcionalidad de un polioxipropilénpolioxietilénpoliol. A este respecto, la proporción de polieterol de alta funcionalidad es preferiblemente menor del 20 % en peso, con especial preferencia de 15 a 0,5 % en peso y particularmente de 10 a 1 % en peso, referida al peso total de los polioles a2), a3) y b). Preferiblemente, el componente b) contiene el polieterol de alta funcionalidad.

- En una tercera forma de realización de la invención, se utiliza como compuesto de alto peso molecular b) una mezcla de poliésterpoliol y un copolímero (C) con una funcionalidad frente a isocianato de al menos 4 y un peso molecular de 20.000 a 200.000 g/mol. Preferiblemente, el copolímero (C) está constituido por al menos un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y al menos un polieterpoliol insaturado. A este respecto, estos copolímeros son líquidos a 80 °C.

- En una forma de realización preferida, el al menos un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado corresponde a la fórmula general (I)



en la que

- $\text{R}^1$  significa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , heteroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , arilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido, heteroarilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido o grupos funcionales seleccionados de  $-(\text{C}=\text{O})\text{-O-R}^3$  o  $-(\text{C}=\text{O})\text{-NH-R}^4$ , con  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  seleccionados de H, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , heteroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , arilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido, heteroarilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido y

$\text{R}^2$  significa H, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , heteroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , arilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido o heteroarilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido.

- Preferiblemente, en la fórmula general (I)

$\text{R}^1$  significa arilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$ , por ejemplo, bencilo o naftilo, sustituido o no sustituido heteroarilo  $\text{C}_5\text{-C}_{30}$  sustituido o no sustituido o grupos funcionales seleccionados de  $-(\text{C}=\text{O})\text{-O-R}^3$  o  $-(\text{C}=\text{O})\text{-NH-R}^4$ , con  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  seleccionados de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , particularmente alquilo  $\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$  o alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , particularmente alquenilo  $\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$  y

$\text{R}^2$  significa H, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo.

- Los heteroátomos se seleccionan, por ejemplo, de N, O, P o S.

- En una forma de realización muy especialmente preferida, el monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado se selecciona del grupo compuesto por estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, acrilatos, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico o amidas de ácido acrílico o amidas de ácido metacrílico de ácidos grasos saturados, por ejemplo, ácido láurico  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ , ácido tridecanoico  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ , ácido mirístico  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ , ácido pentadecanoico  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$ , ácido palmítico  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ , ácido margárico  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$ , ácido esteárico  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ , ácido nonadecanoico  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$ , ácido araquídico  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ , ácido behénico  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ , ácido lignocérico  $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOH}$ , ácido cerótico  $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$ , ácido melísico  $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{COOH}$ , ácido tuberculoesteárico  $\text{i-C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$  o ácidos grasos insaturados, por ejemplo ácido palmitoleico  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{COOH}$ , ácido oleico  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ , ácido erúxico

$C_{21}H_{41}COOH$ , ácido linoleico  $C_{17}H_{31}COOH$ , ácido linolénico  $C_{17}H_{29}COOH$ , ácido eleosteárico  $C_{17}H_{29}COOH$ , ácido araquidónico  $C_{19}H_{31}COOH$ , ácido clupanodónico  $C_{21}H_{33}COOH$ , ácido docosahexaenoico  $C_{21}H_{31}COOH$  y mezclas de los mismos.

El polieterpoliol insaturado presente en el copolímero (C) es, en una forma de realización preferida, un producto de poliadición insaturado de al menos un alcohol polihidroxílico, por ejemplo azúcares como almidón hidrolizado, jarabe de glucosa, sorbitol, sacarosa, pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, glicerina, trimetilolpropano, una amina polifuncional, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, 1,3-propilendiamina, 1,3-butilendiamina, 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina, toluilendiamina vecinal, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, alcanolaminas como etanolamina, *N*-metil- y *N*-etiletanolamina, dietanolamina, *N*-metil-, *N*-etil dietanolamina, trietanolamina, amoniaco, condensados de acetona o formaldehído con fenol o alcoholes polihidroxílicos, derivados de polímeros que están constituidos por monómeros hidroxifuncionales, como polímeros de acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroximetilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo o copolímeros de estos monómeros, al menos un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de pentileno y al menos un monómero insaturado, por ejemplo un estireno sustituido con al menos un grupo isocianato o  $\alpha$ -metilestireno, particularmente isocianato de meta-isopropenilbencilo, por ejemplo, ácido acrílico, cloruro del ácido acrílico, ácido metacrílico, cloruro del ácido metacrílico, ácido fumárico, anhídrido del ácido maleico, epóxidos insaturados vinílicos como, por ejemplo, acriloilglicidiléter o metacriloilglicidiléter.

Son copolímeros (C) muy especialmente preferidos, por ejemplo, copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:2:1), copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 2:2:1), copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 4:4:1), copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 4:4:1), copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 4:4:1) con bajo peso molecular, copolímeros de estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 8:1), copolímeros de acrilato de butilo, estireno, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 8:8:1) con bajo peso molecular, copolímeros de estireno, acrilato de estearilo, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de acrilato de estearilo, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de acrilato de estearilo, un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato (relación en masa 1:1:1), copolímeros de acrilato de estearilo, acrilato de hidroxietilo, un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de acrilato de estearilo, acrilato de hidroxipropilo, un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de acrilato de estearilo, estireno y un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de acrilato de estearilo, acrilonitrilo y un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de alcohol graso insaturado ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) de alcohol graso ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) y meta-isopropenilbencilisocianato, un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de alcohol graso insaturado ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) de alcohol graso ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) y meta-isopropenilbencilisocianato, estireno, un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de ácido graso insaturado ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) de alcohol graso ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) y meta-isopropenilbencilisocianato, acrilonitrilo, un polieterpoliol insaturado de acrilato de hidroxietilo, diisocianato y polieterpoliol, copolímeros de alcohol graso insaturado ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) de alcohol graso ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) y meta-isopropenilbencilisocianato, un polieterpoliol insaturado de meta-isopropenilbencilisocianato y polieterpoliol, copolímeros de alcohol graso insaturado ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) de alcohol graso ( $C_{12}$ - $C_{30}$ ) y meta-isopropenilbencilisocianato, estireno, un polieterpoliol insaturado de meta-isopropenilbencilisocianato y polieterpoliol.

Se prefieren particularmente copolímeros de estireno, acrilato de estearilo y un polieterpoliol insaturado de sorbitol, óxido de propileno, óxido de etileno y meta-isopropenilbencilisocianato. Los polieteroles insaturados preferidos tienen una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular  $M_w$  de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol.

Estos polímeros adecuados como copolímeros (C) según la invención presentan preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 10.000 a 1.000.000 g/mol, con especial preferencia de 20.000 a 200.000, particularmente de 30.000 a 80.000 g/mol. Habitualmente, los pesos moleculares se determinan mediante GPC, como patrón se utiliza poliestireno.

La proporción de moléculas anfífilas asciende preferiblemente a 0,1 a 20 % en peso, con especial preferencia a 0,2 a 10 % en peso, y particularmente a 0,5 a 5 % en peso, referida al peso total de los compuestos a2), a3) y b).

En una cuarta forma de realización, como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla de poliésterpoliol y un poliéster hidrófobo hiperramificado. Un poliéster hiperramificado según la invención puede obtenerse mediante reacción de al menos un ácido dicarboxílico ( $A_2$ ) o de derivados del mismo con

s1) al menos un alcohol al menos trihidroxílico ( $B_3$ ) o

5 t1) al menos un alcohol al menos dihidroxílico ( $B_2$ ) y al menos un alcohol x-hidroxílico ( $C_x$ ) que presenta más de dos grupos OH, en el que x es un número mayor de 2 y la mezcla total de los alcoholes utilizados presenta una funcionalidad media de 2,1 a 10,

o mediante reacción de al menos un ácido policarboxílico ( $D_y$ ) o su derivado que presenta más de dos grupos ácido, en el que y es un número mayor de 2, con

10 s2) al menos un alcohol al menos dihidroxílico ( $B_2$ ), o

t2) al menos un alcohol dihidroxílico ( $B_2$ ) y al menos un alcohol x-hidroxílico ( $C_x$ ), que presenta más de dos grupos OH, en el que x es un número mayor de 2,

en la que

15 u) pueden hacerse reaccionar conjuntamente hasta 50 % en moles, preferiblemente hasta 40 % en moles, con especial preferencia hasta 30 % en moles, y con particular preferencia hasta 20 % en moles, referido a los alcoholes  $B_3$ ,  $B_2$  y/o  $C_x$  que han reaccionado según s1), s2), t1) y t2) de un alcohol monofuncional hidrófobo de cadena larga  $E_1$  de al menos 8 átomos de C, y

v) reacción posterior opcional con al menos un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga de al menos 8 átomos de C,

20 en la que se satisfacen una o varias de las siguientes condiciones:

i) el alcohol  $B_3$  o  $B_2$  y/o  $C_x$  es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno con al menos 1 y como máximo 100 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora de media, y una molécula iniciadora difuncional (para  $B_2$ ), trifuncional (para  $B_3$ ) o x-funcional (para  $C_x$ );

25 ii) los alcoholes  $B_3$  o  $B_2$  y/o  $C_x$  contienen al menos un 20 % en moles, preferiblemente al menos un 30 % en moles, con especial preferencia al menos un 40 % en moles y con muy especial preferencia al menos un 50 % en moles de un diol o poliol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;

30 iii) el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 8 átomos de C o el ácido carboxílico  $D_y$  con más de dos grupos ácido es un ácido policarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido policarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 9 átomos de C;

iv) se hace reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles, y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes  $B_3$ ,  $B_2$  y/o  $C_x$  que han reaccionado según s1), s2), t1) y t2) de un monoalcohol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;

35 v) se hace reaccionar a continuación con 10 a 100 % en moles, preferiblemente de 10 a 80 % en moles, con especial preferencia de 20 a 80 % en moles, con particular preferencia de 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del poliéster hiperramificado, de un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga de al menos 8 átomos de C.

40 Se entiende por "hiperramificado" en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB) ascienda a 10 a 100 %, preferiblemente a 10 a 99,9 %, con especial preferencia a 20 a 99 %, particularmente a 20 a 95 %. Por tanto, comprende también un dendrímero con un grado de ramificación de 100 %. Para la definición de "grado de ramificación", véase H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30.

45 Se entiende por poliéster de tipo  $A_xB_y$  un condensado de moléculas A y B en el que las moléculas A presentan grupos funcionales func1) y las moléculas B grupos funcionales func2) que son capaces de condensar entre sí. A este respecto, la funcionalidad de las moléculas A es igual a x y la funcionalidad de las moléculas B igual a y. Por ejemplo, se cita un poliéster de ácido adípico como molécula A (func1= COOH, x= 2) y glicerina como molécula B (func2= OH, y= 3).

50 Por supuesto, pueden utilizarse como unidades A o B también mezclas de distintas moléculas A con grupos funcionales iguales y funcionalidades iguales y/o distintas y distintas moléculas B con grupos funcionales iguales y funcionalidades iguales y/o distintas. Las funcionalidades x e y de la mezcla son entonces el resultado del promedio.

En general, se selecciona la relación de los grupos reactivos en la mezcla de reacción de modo que se ajuste una relación molar de grupos OH a grupos carboxilo o sus derivados de 5 : 1 a 1 : 5, preferiblemente de 4 : 1 a 1 : 4, con especial preferencia de 3 : 1 a 1 : 3, con especial preferencia de 2,5 : 1 a 1 : 2,5, y con muy especial preferencia de 2 : 1 a 1 : 2.

- 5 En otra realización especialmente preferida, se utiliza en exceso molar en la mezcla de reacción uno de ambos componentes, el componente ácido carboxílico usado para la síntesis de polímero hiperramificado o el componente alcohol. Así, se forman poliésteres hiperramificados especialmente preferidos, predominantemente terminados en COOH o predominantemente terminados en OH. En este sentido, se han demostrado ventajosas relaciones de exceso molar de grupos COOH con respecto a grupos OH o excesos de grupos OH con respecto a grupos COOH de 1,1 : 1 a 3 : 1, preferiblemente de 1,3 : 1 a 2,8 : 1, preferiblemente de 1,5 : 1 a 2,6 : 1, con especial preferencia de 1,7 : 1 a 2,4 : 1, con muy especial preferencia de 1,8 : 1 a 2,2 : 1, y con particular preferencia de 1,9 : 1 a 2,1 : 1.

- 10 Eventualmente, se trabaja en presencia de un disolvente y opcionalmente en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico de bajo peso molecular o una enzima. La reacción en sustancia, o sea sin disolvente, es el procedimiento de preparación más económico y por ello preferido. Se usan como catalizadores los catalizadores habituales conocidos por el especialista habituales para la reacción de esterificación, como se describen, por ejemplo, en el documento WO 2008/071622.

Los poliésteres hiperramificados en el sentido de la presente invención son molecular y estructuralmente heterogéneos. Se diferencian por su heterogeneidad molecular de los dendrímeros y se preparan por tanto con un gasto considerablemente menor.

- 20 Son ácidos dicarboxílicos hidrófobos de cadena larga de 8 o más átomos de C adecuados, por ejemplo, ácido subérico (ácido octanodioico), ácido azelaico, ácido sebácico (ácido decanodioico), ácido dodecanodioico y ácido tetradecanodioico. Pertenecen a los ácidos dicarboxílicos de cadena larga particularmente aquellos con sustituyentes alquilo o alquenilo de cadena larga, por ejemplo, ácido alquenilsuccínico con un resto alquenilo C<sub>8</sub> a C<sub>24</sub>, preferiblemente un resto alquenilo C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>.

- 25 Pertenecen a los ácidos dicarboxílicos de cadena larga particularmente los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o sus derivados hidrofobizados mediante la adición de restos hidrófobos al doble enlace C-C. Se utilizan con especial preferencia a este respecto como ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o derivados preferiblemente ácido maleico, anhídrido del ácido maleico y ácido fumárico, con especial preferencia anhídrido del ácido maleico. La hidrofobización puede realizarse después o preferiblemente antes de la reacción con el alcohol hasta poliéster.
- 30 Pueden utilizarse como agente hidrofobizante compuestos hidrófobos que contienen al menos un doble enlace C-C, como olefinas lineales o ramificadas, poliisobutileno lineal o ramificado, polibutadieno o poliisopreno de 8 a 160 átomos de C de media.

Pertenecen a los ácidos dicarboxílicos de cadena larga también los ácidos grasos insaturados o sus derivados, así como ácidos grasos dimerizados (por ejemplo, ácido oleico dimerizado por la unidad olefínica).

- 35 Son ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos adecuados, por ejemplo, ácido cis y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico y ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, pudiendo estar los ácidos dicarboxílicos anteriormente citados sustituidos.

Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Además, pueden utilizarse mezclas de dos o más de los representantes anteriormente citados.

- 40 Los ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse como tales o en forma de sus derivados.

Se entiende preferiblemente por derivados

- los anhídridos en cuestión en forma monomérica o también polimérica,
- ésteres mono- o dialquílicos, preferiblemente ésteres mono- o dimetilicos o los correspondientes ésteres mono- o dietílicos, pero también los ésteres mono- y dialquílicos derivados de alcoholes superiores como,
- 45 por ejemplo, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, *tert*-butanol, n-pentanol y n-hexanol,
- además ésteres mono- y divinílicos, así como
- ésteres mixtos, preferiblemente ésteres metiletilicos.

También es posible utilizar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Es igualmente posible utilizar una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos dicarboxílicos.

- 50 Son ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos (D<sub>y</sub>) que pueden reaccionar, por ejemplo, ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) así como ácido melítico y ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular.

Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos ( $D_y$ ) pueden utilizarse como tales pero también en forma de derivados.

También es posible utilizar una mezcla de un ácido tri- o policarboxílico y uno o varios de sus derivados, por ejemplo una mezcla de ácido piromelítico y dianhídrido del ácido piromelítico. Es igualmente posible utilizar una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos tri- o policarboxílicos, por ejemplo, una mezcla de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico y dianhídrido del ácido piromelítico.

Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos pueden utilizarse en la reacción según la invención como tales pero también en forma de derivados.

También es posible utilizar una mezcla de un ácido tri- o policarboxílico y uno o varios de sus derivados. Es igualmente posible en el marco de la presente invención utilizar una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos tri- o policarboxílicos para obtener el poliéster hiperramificado.

Se usan como dioles ( $B_2$ ), 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, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroxietil)ciclohexano, neopentilglicol, (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  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  o polipropilenglicoles  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , en los que  $n$  es un número entero y  $n \geq 4$ , polietilenpolipropilenglicoles, en los que el orden de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno puede ser por bloques o estadístico, politetrametilenglicoles, preferiblemente con un peso molecular de hasta 5.000 g/mol, poli-1,3-propanodiol, preferiblemente con un peso molecular de hasta 5.000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los compuestos anteriores. A este respecto, uno o también ambos grupos hidroxilo de los dioles anteriormente citados pueden estar sustituidos por grupos SH. Son dioles utilizados preferiblemente etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles  $HO(CH_2CH_2O)_n-H$  o polipropilenglicoles  $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ , en los que  $n$  es un número entero y  $n \geq 4$ , polietilenpolipropilenglicoles, en los que el orden de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno puede ser por bloques o estadístico, o politetrametilenglicoles, preferiblemente con un peso molecular de hasta 5.000 g/mol.

Los alcoholes dihidroxílicos  $B_2$  pueden contener opcionalmente otras funcionalidades como, por ejemplo, funciones carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo o sulfonilo como, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbútrico, así como sus ésteres alquílicos  $C_1-C_4$ , monoestearato de glicerina o monooleato de glicerina.

Son dioles de cadena larga  $B_2$  adecuados de al menos 8 átomos de C, por ejemplo, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, así como monoésteres de ácido graso de trioles, particularmente monoésteres de ácido graso de glicerina, como monoestearato de glicerina, monooleato de glicerina y monopalmitato de glicerina.

Los alcoholes al menos trifuncionales ( $B_3$  o  $C_x$ ) comprenden glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritrita, diglicerina, triglicerina o productos de condensación superiores de glicerina, di(trimetilolpropano), di(pentaeritrita), isocianurato de trishidroximetil, isocianurato de tris(hidroxietil) (THEIC), isocianurato de tris(hidroxipropil), inositolos o azúcares como, por ejemplo, glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, polieteroles trifuncionales o superiores basados en alcoholes trifuncionales o superiores y óxido de propileno y/u óxido de butileno.

A este respecto, se prefieren especialmente glicerina, diglicerina, triglicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, bis(trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, di(pentaeritritol), isocianurato de tris(hidroxietil) así como sus polieteroles basados en óxido de propileno.

Los alcoholes al menos trifuncionales  $B_3$  pueden contener opcionalmente otras funcionalidades como, por ejemplo, funciones carbonilo, carboxilo, alcóxicarbonilo o sulfonilo como, por ejemplo, ácido gálico o sus derivados.

Son ácidos monocarboxílicos alifáticos hidrófobos de cadena larga  $F$  adecuados, por ejemplo, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico y ácidos grasos como ácido esteárico, ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido linoleico y ácido linolénico.

En una forma de realización i) de la invención, el alcohol  $B_3$  o  $B_2$  y/o  $C_x$  es un alcóxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con al menos 1 y como máximo 100 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora de media, preferiblemente como máximo 50 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora. Son

alcoholes B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> preferidos los propoxilatos de monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol o sacarosa que presentan de 1 a 30 unidades de oxipropileno por grupo OH de media, particularmente de 1 a 20 unidades de oxipropileno por grupo OH.

5 En otra forma de realización ii) de la invención, los alcoholes B<sub>2</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> contienen al menos un 20 % en moles, preferiblemente al menos un 30 % en moles, particularmente un 40 % en moles y muy particularmente al menos un 50 % en moles de un diol o poliol de cadena larga de al menos 8 átomos de C, preferiblemente de al menos 10 átomos de C, con especial preferencia de al menos 12 átomos de C. Son dioles o polioles especialmente preferidos de al menos 8 átomos de C los isómeros de octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecanodiol, tetradecanodiol, hexadecanodiol, octadecanodiol, dimetilolciclohexano y dimetilolbenceno.

10 En otra forma de realización iii) de la invención, el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga o un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 8 átomos de C. Se prefiere hacer reaccionar ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga. Estos presentan preferiblemente al menos 10, particularmente al menos 12 átomos de C. En general, presentan como máximo 100 átomos de C, preferiblemente como máximo 50 átomos de C. Además, pueden utilizarse conjuntamente ácidos dicarboxílicos de cadena más corta  
15 en cantidades de hasta un 90 % en moles, preferiblemente en cantidades de hasta un 70 % en moles, con especial preferencia hasta un 50 % en moles, referidas a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos.

Son ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena larga preferidos ácido subérico (ácido octanodioico), ácido azelaico, ácido sebácico (ácido decanodioico), ácido dodecanodioico y ácido tetradecanodioico; ácidos alquenilsuccínicos, particularmente con un resto alquenilo C<sub>8</sub> a C<sub>24</sub>, preferiblemente aquellos con un resto alquenilo C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> y con  
20 particular preferencia con un resto alquenilo C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub>, prefiriéndose aún más los restos alquenilo de número par frente a los restos alquenilo de número impar; aductos de poliisobutileno, polibutadieno o polisopreno lineal o ramificado de 8 a 160 átomos de C de media a ácidos carboxílicos α,β-insaturados, particularmente ácido maleico o ácido fumárico; ácidos grasos o sus derivados y ácidos grasos dimerizados.

Se prefieren como ácidos policarboxílicos D<sub>y</sub> con más de dos grupos ácido los ácidos policarboxílicos hidrófobos de  
25 cadena larga así como cíclicos, alifáticos y aromáticos. Se prefieren especialmente ácido aconítico así como isómeros de ácidos ciclohexanotricarboxílicos, ácidos bencenotricarboxílicos y ácidos poliacrílicos oligoméricos con al menos 3 y como máximo 10 grupos ácido.

En otra forma de realización iv) de la invención, se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como  
30 máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según s1), s2), t1) y t2), de un monoalcohol de cadena larga de al menos 8 átomos de C, preferiblemente al menos 10 átomos de C. Son monoalcoholes de cadena larga preferidos octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, alcoholes C<sub>16</sub> y alcoholes C<sub>18</sub>.

En otra forma de realización v) de la invención, se hace reaccionar el producto de reacción obtenido a partir de los  
35 componentes s1) y t1) o s2) y t2) a continuación con 10 a 100 % en moles, preferiblemente 20 a 100 % en moles, con especial preferencia 20 a 80 % en moles, con particular preferencia 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del poliéster hiperramificado, de un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga de al menos 8 átomos de C, preferiblemente al menos 10 átomos de C, particularmente al menos 12 átomos de C. Son ácidos monocarboxílicos de cadena larga preferidos ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido  
40 tetradecanoico y ácidos grasos como ácido esteárico y ácido oleico.

Se obtienen poliésteres hiperramificados hidrófobos especialmente preferidos cuando

i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcóxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a  
15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media, y

45 iii) este se hace reaccionar con un ácido dicarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 8 átomos de C, particularmente un ácido dicarboxílico alifático de cadena larga de al menos 8 átomos de C, o con un ácido policarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido policarboxílico aromático o cicloalifático D<sub>y</sub> con más de dos grupos ácido y al menos 9 átomos de C,

o

50 i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcóxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxiaquileo por grupo OH de media, y

iii) este se hace reaccionar con un ácido dicarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga o un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 8 átomos de C, particularmente un ácido dicarboxílico alifático de cadena larga de al menos 8 átomos de C, o con un ácido policarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga o un ácido policarboxílico aromático o cicloalifático D<sub>y</sub> con más de dos grupos ácidos y al menos 9 átomos de C,

- utilizándose en exceso molar en la mezcla de reacción para la síntesis del poliéster hiperramificado uno de los dos componentes, el componente ácido carboxílico o el componente alcohol, y la relación de exceso molar de grupos COOH con respecto a grupos OH o el exceso de grupos OH con respecto a grupos COOH asciende a 1,1 : 1 a 3 : 1, preferiblemente a 1,3 : 1 a 2,8 : 1, preferiblemente a 1,5 : 1 a 2,6 : 1, con especial preferencia a 1,7 : 1 a 2,4 : 1, con muy especial preferencia a 1,8 : 1 a 2,2 : 1, y con particular preferencia a 1,9 : 1 a 2,1 : 1, particularmente el componente ácido carboxílico se utiliza en exceso molar y la relación de exceso molar de grupos COOH con respecto a grupos OH asciende a 1,1 : 1 a 3 : 1, preferiblemente a 1,3 : 1 a 2,8 : 1, preferiblemente a 1,5 : 1 a 2,6 : 1, con especial preferencia a 1,7 : 1 a 2,4 : 1, con muy especial preferencia a 1,8 : 1 a 2,2 : 1, y con particular preferencia a 1,9 : 1 a 2,1 : 1,
- o
- i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media, y
- iv) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles, y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, respecto a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según s1), s2), t1) y t2), de un monoalcohol de cadena larga de al menos 8 átomos de C,
- o
- i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media, y
- v) a continuación se hace reaccionar el producto de reacción de s1) y t1) o s2) y t2) con 10 a 100 % en moles, preferiblemente 20 a 100 % en moles, con especial preferencia 20 a 80 % en moles, con particular preferencia 20 a 60 % en moles, respecto al número medio de grupos OH del poliéster hiperramificado, de un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga de al menos 8 átomos de C.
- El poliéster hidrófobo hiperramificado utilizado según la invención presenta en general un peso molecular medio numérico Mn de 800 a 15.000, preferiblemente de 1.000 a 12.000 y particularmente de 1.500 a 10.000 g/mol, medido con GPC calibrado con patrón de poli(metacrilato de metilo) (PMMA).
- En general, el poliéster hidrófobo hiperramificado según la invención presenta un índice de OH de 0 a 500, preferiblemente de 0 a 400, particularmente de 0 a 300 mg de KOH/g de poliéster según la norma DIN 53240.
- En general, los poliésteres hidrófobos hiperramificados utilizados según la invención tienen un índice de acidez según la norma DIN 53240, parte 2, de 0 a 300, preferiblemente de 0 a 200, preferiblemente de 1 a 150, con especial preferencia de 1 a 125, preferiblemente de 5 a 125 y particularmente de 10 a 125 mg de KOH/g.
- Además, los poliésteres hidrófobos hiperramificados utilizados según la invención tienen en general una temperatura de transición vítrea (medida según el procedimiento ASTM D3418 - 03 con DSC) de -60 a 100 °C, preferiblemente de -40 a 80 °C.
- La preparación del poliéster hidrófobo hiperramificado se lleva a cabo preferiblemente exenta de disolvente o en presencia de un disolvente. Son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos como parafinas o compuestos aromáticos. Son parafinas especialmente adecuadas n-heptano y ciclohexano. Son compuestos aromáticos especialmente adecuados tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, xileno como mezcla isomérica, etilbenceno, clorobenceno y orto- y meta-diclorobenceno. Además, son muy especialmente adecuados como disolventes en presencia de catalizadores ácidos: éteres como por ejemplo dioxano o tetrahidrofurano y cetonas como por ejemplo metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- La cantidad de disolvente añadido según la invención asciende, a menos que se proceda de forma totalmente exenta de disolvente, al menos a 0,1 % en peso, referida a la masa de materiales de partida para reaccionar utilizados, preferiblemente al menos a 1 % en peso y con especial preferencia al menos a 10 % en peso. Pueden utilizarse también excesos de disolvente, referidos a la masa de materiales de partida para reaccionar utilizados, por ejemplo de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente mayores de 100 veces, referidas a la masa de materiales de partida para reaccionar utilizados, no son ventajosas, porque a concentraciones claramente menores de los participantes de reacción disminuye claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción antieconómicamente largas.
- Para la práctica del procedimiento, puede trabajarse en presencia de un agente absorbente de agua como aditivo, que se añade al inicio de la reacción. Son adecuados, por ejemplo, tamices moleculares, particular tamiz molecular de 4Å, MgSO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Puede añadirse también durante la reacción más agente absorbente de agua o sustituir el agente absorbente de agua por agente absorbente de agua reciente. Puede destilarse también durante la reacción el agua o alcohol formado y utilizarse, por ejemplo, un separador de agua.

Puede llevarse a cabo el procedimiento en ausencia de catalizadores ácidos. Preferiblemente, se trabaja en presencia de un catalizador inorgánico, organometálico u orgánico ácido, o mezclas de varios catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos.

5 Han de citarse como catalizadores inorgánicos ácidos en el sentido de la presente invención, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alúmina, gel de sílice ácido (pH = 6, particularmente = 5) y óxido de aluminio ácido. Además, son utilizables, por ejemplo, compuestos de aluminio de fórmula general  $\text{Al(OR)}_3$  y titanatos de fórmula general  $\text{Ti(OR)}_4$  como catalizadores inorgánicos ácidos, en los que los restos R pueden ser respectivamente iguales o distintos y seleccionarse independientemente entre sí de.

10 Preferiblemente, los restos R en  $\text{Al(OR)}_3$  o  $\text{Ti(OR)}_4$  son respectivamente iguales y se seleccionan de isopropilo o 2-etilhexilo.

Los catalizadores organometálicos ácidos preferidos se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de dialquilestaño  $\text{R}_2\text{SnO}$ , en la que R es como se define anteriormente. Es un representante especialmente preferido de catalizadores organometálicos ácidos el óxido de di-n-butilestaño, que puede obtenerse comercialmente como el denominado Oxo-Zinn, o dilaurato de di-n-butilestaño.

15 Son catalizadores orgánicos ácidos preferidos compuestos orgánicos ácidos con, por ejemplo, grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Son especialmente preferidos ácidos sulfónicos como, por ejemplo, ácido para-toluenosulfónico. Pueden utilizarse también intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico que están reticulados con aproximadamente un 2 % en moles de divinilbenceno.

20 Pueden utilizarse también combinaciones de dos o más de los catalizadores anteriormente citados. También es posible utilizar dichos catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se presentan en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada.

25 Si se desea utilizar catalizadores inorgánicos, organometálicos u orgánicos ácidos, se utiliza según la invención de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 2 % en peso, de catalizador.

El procedimiento para la prepración de los poliésteres hiperramificados se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte, es decir, por ejemplo bajo dióxido de carbono, nitrógeno o gas noble, entre los que se cita particularmente el argón.

30 El procedimiento para la preparación de los poliésteres hiperramificados se lleva a cabo a temperaturas de 60 a 200 °C. Preferiblemente, se trabaja a temperaturas de 130 a 180 °C, particularmente hasta 150 °C o por debajo. Se prefieren especialmente temperaturas máximas de hasta 145 °C, con muy especial preferencia hasta 135 °C.

35 Puede trabajarse a una presión claramente reducida, por ejemplo a 1 a 50 kPa. El procedimiento para la preparación de los poliésteres hiperramificados puede llevarse a cabo también a presiones superiores a 50 kPa. Se prefiere por razones de sencillez la reacción a presión atmosférica, pero es también posible la práctica a presión ligeramente elevada, por ejemplo hasta 120 kPa. Puede trabajarse también a una presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1.000 kPa. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

La duración de la reacción del procedimiento según la invención asciende habitualmente a 10 minutos a 24 horas, preferiblemente a 30 minutos a 18 horas, con especial preferencia a 1 a 16 horas, y con particular preferencia a 4 a 12 horas.

40 Después de terminada la reacción para la preparación de los poliésteres hiperramificados, los poliésteres hiperramificados pueden aislarse fácilmente, por ejemplo mediante filtración del catalizador y concentración, llevándose a cabo la concentración habitualmente a presión reducida. Son otros procedimientos de procesamiento bien adecuados precipitaciones después de la adición de agua u otro disolvente en el que el poliéster hiperramificado no se disuelva y posterior lavado y secado.

45 En caso de realizar la preparación del poliéster hiperramificado sin adición de disolvente y con adición de cantidades pequeñas de catalizador, el producto de reacción se presenta después de terminada la reacción ya como poliéster hiperramificado aislado y puede usarse generalmente sin otras etapas de purificación.

Además, el poliéster hiperramificado puede prepraarse en presencia de enzimas o productos de degradación de enzimas según el documento DE-A 10.163.163.

50 El poliéster hidrófobo hiperramificado se utiliza en general en cantidades de 0,2 a 40 % en peso, preferiblemente de 1 a 30 % en peso, con especial preferencia de 3 a 20 % en peso, referidas a la suma de compuesto de alto peso molecular b) y poliéster hidrófobo hiperramificado. Generalmente, es ya suficiente una cantidad de 3 % en peso de poliéster hidrófobo hiperramificado para ocasionar la celda abierta y celda gruesa deseadas y por tanto facilitar la muy buena resistencia al desgarro progresivo de la espuma de poliuretano.

En una quinta forma de realización, se utiliza como compuesto de alto peso molecular b) una mezcla de poliesterpoliol y un policarbonato hidrófobo hiperramificado. Puede obtenerse un policarbonato hiperramificado según la invención mediante la reacción de al menos un éster de ácido carbónico ( $A_2$ ) o de derivados del mismo con

l) al menos un alcohol al menos trihidroxílico ( $B_3$ ), o

5 m) al menos un alcohol dihidroxílico ( $B_2$ ) y al menos un alcohol x-hidroxílico ( $C_x$ ) que presenta más de dos grupos OH, en el que x es un número mayor de 2 y la mezcla total de los alcoholes utilizados presenta una funcionalidad media de 2,1 a 10,

en la que

10 n) pueden hacerse reaccionar conjuntamente hasta 50 % en moles, preferiblemente hasta 40 % en moles, con especial preferencia hasta 30 % en moles y con particular preferencia hasta 20 % en moles, referido a los alcoholes  $B_3$ ,  $B_2$  y/o  $C_x$  que han reaccionado según a) y b), de un alcohol hidrófobo monofuncional de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C, y

o) reacción subsiguiente opcional con un compuesto reactivo con OH hidrófobo de cadena larga, como un ácido monocarboxílico o un monoisocianato de al menos 8 átomos de C,

15 p) reacción subsiguiente opcional con óxido de propileno y/u óxido de butileno,

en la que se satisfacen una o varias de las siguientes condiciones:

l) el alcohol  $B_3$  o  $B_2$  y/o  $C_x$  es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno con al menos 1 y como máximo 100 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora de media, y una molécula iniciadora difuncional (para  $B_2$ ), trifuncional (para  $B_3$ ) o x-funcional (para  $C_x$ );

20 II) los alcoholes  $B_3$  o  $B_2$  y/o  $C_x$  contienen al menos un 20 % en moles, preferiblemente al menos un 30 % en moles, con especial preferencia al menos un 40 % en moles, con muy especial preferencia al menos un 50 % en moles de un diol o poliol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;

25 III) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes  $B_3$ ,  $B_2$  y/o  $C_x$  que han reaccionado según l) y m), de un monoalcohol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;

30 IV) se hace reaccionar a continuación con 10 a 100 % en moles, preferiblemente 10 a 80 % en moles, preferiblemente 20 a 80 % en moles, con particular preferencia 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del policarbonato hiperramificado, del compuesto hidrófobo reactivo con OH de cadena larga F de al menos 8 átomos de C;

V) se hace reaccionar a continuación con 1 a 60, preferiblemente 2 a 50, con especial preferencia 3 a 40 y con particular preferencia 3 a 30 equivalentes de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de propileno y óxido de butileno por equivalente de grupos OH del policarbonato hiperramificado.

35 Se entiende por un policarbonato de tipo  $A_xB_y$  un condensado de moléculas A y B en el que las moléculas A presentan grupos funcionales func1) y las moléculas B grupos funcionales func2) que son capaces de condensarse entre sí. A este respecto, la funcionalidad de las moléculas A es igual a x y la funcionalidad de las moléculas B es igual a y. Por ejemplo, se cita un policarbonato de carbonato de dietilo como molécula A (func1 = COOEt, x = 2) y glicerina propoxilada como molécula B (func2 = OH; y = 3). Se describen policarbonatos hiperramificados, por ejemplo, en el documento WO 2005/026234.

40 Por supuesto, pueden utilizarse como unidades A o B también mezclas de distintas moléculas A con el mismo grupo funcional y funcionalidades iguales y/o distintas y distintas moléculas B con el mismo grupo funcional y funcionalidades iguales y/o distintas. Las funcionalidades x e y de la mezcla son entonces el resultado del promedio.

Los policarbonatos hiperramificados adecuados pueden prepararse, por ejemplo, mediante

45 1.) reacción de al menos un carbonato orgánico de fórmula general  $R^aOC(=O)OR^b$  con al menos un alcohol alifático ( $B_3$  o  $C_x$ ) que presenta al menos 3 grupos OH, con eliminación de alcoholes  $R^aOH$  o  $R^bOH$  dando uno o varios productos de condensación (K), en donde  $R^a$  y  $R^b$  se seleccionan respectivamente independientemente entre sí de restos alquilo, arilalquilo, cicloalquilo y arilo de cadena lineal o ramificada, pudiendo representar  $R^a$  y  $R^b$  también, conjuntamente con el grupo  $-OC(=O)O-$  al que están unidos, un carbonato cíclico, o

50 2.) reacción de fosgeno, difosgeno o trifosgeno con el alcohol citado en 1.) ( $B_3$  o  $C_x$ ) dando el producto de condensación K con eliminación de cloruro de hidrógeno, así como

3.) reacción intermolecular de los productos de condensación (K) dando un policarbonato hiperramificado de alta funcionalidad,

seleccionándose la relación cuantitativa de grupos OH a carbonatos en la mezcla de reacción de modo que los productos de condensación (K) presenten un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato de media.

Los restos  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser iguales o distintos. En una realización especial,  $R^a$  y  $R^b$  son iguales. Preferiblemente,  $R^a$  y  $R^b$  se seleccionan de alquilo  $C_1-C_{20}$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , arilo  $C_6-C_{10}$  y aril  $C_6-C_{10}$ -alquilo  $C_1-C_{20}$ , como se define al inicio.  $R^a$  y  $R^b$  pueden representar también conjuntamente alquilenos  $C_2-C_6$ . Con especial preferencia, se seleccionan  $R^a$  y  $R^b$  de alquilo  $C_1-C_5$  de cadena lineal o ramificada, como se describe en el documento WO 2005/026234.

Los carbonatos de dialquilo o diarilo pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de alcoholes alifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferiblemente monoalcoholes, con fosgeno. Además, pueden prepararse también mediante carbonilación oxidativa de alcoholes o fenoles mediante CO en presencia de metales nobles, oxígeno o  $NO_x$ . Se describe también la preparación de carbonatos de diarilo o dialquilo en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6ª edición, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Los ejemplos de carbonatos adecuados comprenden carbonatos alifáticos o aromáticos como carbonato de etilo, 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 dicitlohexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de didecilo y carbonato de didodecilo.

Preferiblemente, se utilizan carbonatos alifáticos, particularmente aquellos en que los restos comprenden de 1 a 5 átomos de C como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo o carbonato de diisobutilo.

Los carbonatos orgánicos se hacen reaccionar con al menos un alcohol alifático ( $B_3$  o  $C_x$ ) que presenta al menos tres grupos OH, o una mezcla de dos o más de estos alcoholes.

Los alcoholes al menos trifuncionales ( $B_3$  o  $C_x$ ) se definieron ya en la cuarta forma de realización y pueden utilizarse como se definió anteriormente.

Estos alcoholes polihidroxílicos pueden utilizarse también en mezcla con alcoholes difuncionales ( $B_2$ ) con la condición de que la funcionalidad OH media de todos los alcoholes utilizados sea conjuntamente mayor de 2. Los alcoholes difuncionales ( $B_2$ ) se han definido ya igualmente y pueden utilizarse como se definió anteriormente.

La reacción del carbonato con el alcohol o mezcla de alcoholes que da policarbonato hiperramificado según 1.) se realiza con eliminación del alcohol o fenol monofuncional de la molécula de carbonato.

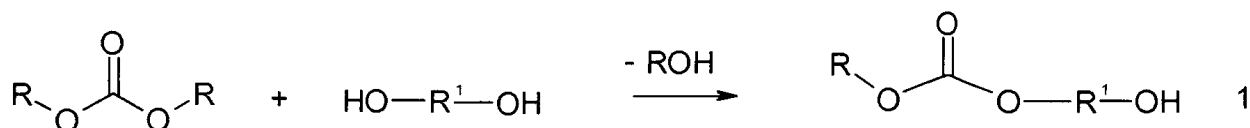
Se realiza La reacción de fosgeno o derivado de fosgeno con el alcohol o mezcla de alcoholes que da policarbonato hiperramificado según 2.) se realiza con eliminación de cloruro de hidrógeno.

Los policarbonatos hiperramificados formados después de la reacción, o sea sin modificación adicional, están terminados con grupos hidroxilo y/o con grupos carbonato.

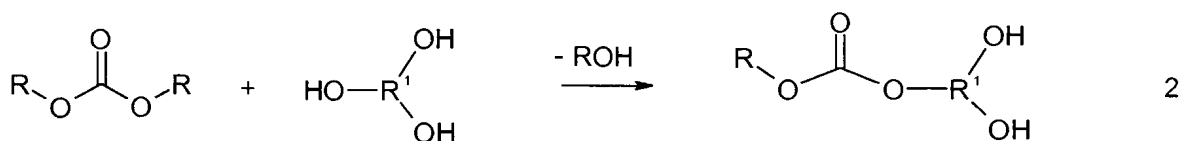
Ha de entenderse por un policarbonato hiperramificado un producto que, además de los grupos carbonato que forman la estructura polimérica, presenta además al menos 4, preferiblemente al menos 8, grupos funcionales terminales o laterales. En los grupos funcionales, se trata de grupos carbonato y/o de grupos OH. El número de grupos funcionales terminales o laterales en principio no está limitado por arriba, pero los productos con muy alto número de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas como, por ejemplo, alta viscosidad o mala solubilidad. Los policarbonatos de alta funcionalidad de la presente invención presentan en su mayoría no más de 500 grupos funcionales terminales o laterales, preferiblemente no más de 200, particularmente no más de 100 grupos funcionales terminales o laterales.

En la preparación del policarbonato hiperramificado, es necesario ajustar la relación de compuestos que contienen grupos OH a carbonato de modo que el producto de condensación más sencillo resultante (citado además como producto de condensación (K)) contenga de media un grupo carbonato y más de un grupo OH o un grupo OH y más de un grupo carbonato. La estructura más sencilla del producto de condensación (K) a partir de un carbonato (A) y un dialcohol o polialcohol (B) es el resultado a este respecto de la disposición  $XY_n$  o  $YX_n$ , en la que X representa un grupo carbonato, Y un grupo hidroxilo y n generalmente un número entre 1 y 6, preferiblemente entre 1 a 4, con especial preferencia entre 1 y 3. El grupo reactivo que se resulta a este respecto como grupo individual se cita en adelante como "grupo focal".

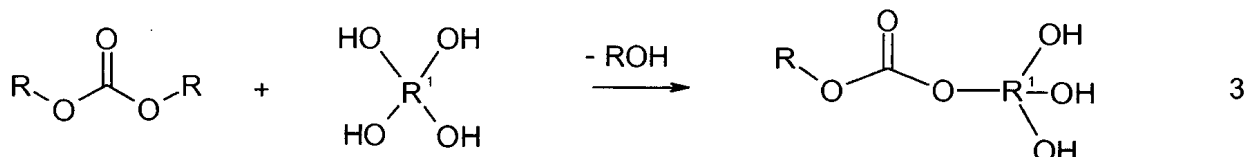
Si en la preparación del producto de condensación (K) más sencillo a partir de un carbonato y de un alcohol dihidroxílico la relación de reacción se encuentra, por ejemplo, en 1:1, esto da como resultado de media una molécula de tipo XY, ilustrada por la fórmula general 1.



- 5 En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxílico en una relación de reacción de 1:1, esto da como resultado una molécula de tipo XY<sub>2</sub>, ilustrada por la fórmula general 2. El grupo focal es aquí un grupo carbonato.

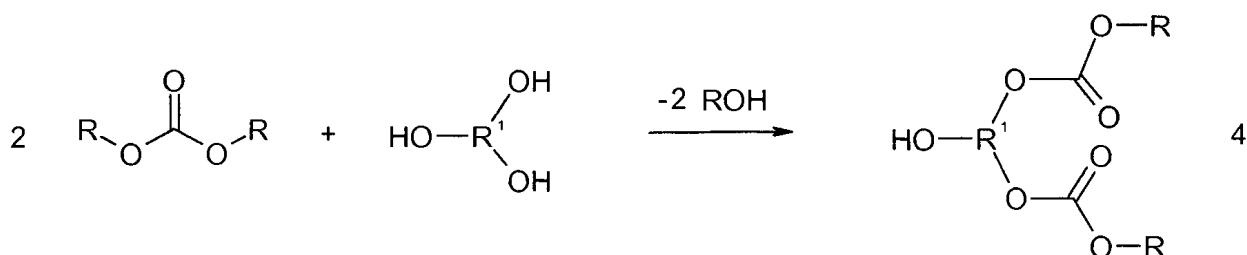


- 10 En la preparación del producto de condensación (K) a partir de un carbonato y un alcohol tetrahidroxílico con la relación de reacción 1:1, esto da como resultado de media una molécula de tipo XY<sub>3</sub>, ilustrada por la fórmula general 3. El grupo focal es aquí un grupo carbonato.

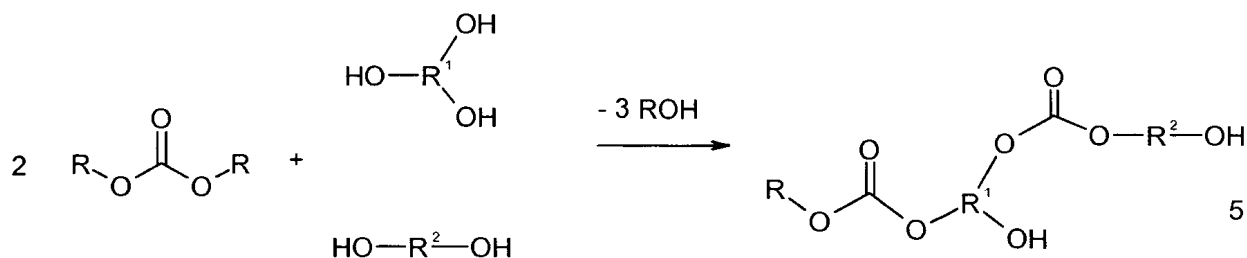


En las fórmulas 1 a 3, R tiene los significados definidos al inicio para R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> y R<sup>1</sup> representa un resto alifático multivalente.

- 15 Además, la preparación del producto de condensación (K) puede realizarse, por ejemplo, también a partir de un carbonato y un alcohol trihidroxílico, ilustrado por la fórmula general 4, encontrándose la relación de reacción molar en 2:1. Aquí resulta de media una molécula de tipo X<sub>2</sub>Y, y el grupo focal es aquí un grupo OH. En la fórmula 4, R y R<sup>1</sup> tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 a 3.



- 20 Si se añaden a los componentes adicionalmente compuestos difuncionales, por ejemplo, un dicarbonato o un diol, esto produce un alargamiento de la cadena, como se ilustra por ejemplo en la fórmula general 5. Resulta también de media una molécula de tipo XY<sub>2</sub> y el grupo focal es un grupo carbonato.



- 25 En la fórmula 5, R<sup>2</sup> significa un resto orgánico divalente, preferiblemente alifático, R y R<sup>1</sup> se definen como se describieron anteriormente.

Los productos de condensación (K) sencillos descritos por ejemplo en las fórmulas 1 a 5 reaccionan preferiblemente de forma intermolecular con formación de productos de policondensación de alta funcionalidad, citados en adelante como productos de policondensación (P). La reacción hasta producto de condensación (K) y hasta producto de

policondensación (P) se realiza habitualmente a una temperatura de 0 a 250 °C, preferiblemente a 60 a 160 °C en sustancia o en solución. A este respecto, pueden usarse generalmente todos los disolventes que sean inertes frente a los respectivos reactantes. Se usan preferiblemente disolventes orgánicos como, por ejemplo, decano, dodecano, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, dimetilformamida, dimetilacetamida o nafta disolvente.

- 5 La cantidad de disolvente añadido según la invención asciende, a menos que se proceda totalmente sin disolvente, al menos a 0,1 % en peso, referida a la masa de materiales de partida para reaccionar utilizados, preferiblemente al menos a 1 % en peso y con especial preferencia al menos a 10 % en peso. Pueden utilizarse también excesos de disolvente, referidos a la masa de materiales de partida para reaccionar utilizados, por ejemplo de 1,01 a 10 veces. Las cantidades de disolvente mayor de 100 veces, referidas a la masa de materiales de partida para reaccionar utilizados, no son ventajosas, porque a concentraciones claramente menores de participantes de reacción disminuye claramente la velocidad de reacción, lo que conduce a duraciones de reacción antieconómicamente largas.

En una forma de realización preferida, se lleva a cabo la reacción de condensación en sustancia. El alcohol monofuncional ROH o fenol liberado en la reacción puede retirarse del equilibrio de reacción por destilación para acelerar la reacción, eventualmente a presión reducida.

- 15 En caso de pretenderse destilación, es aconsejable utilizar aquellos carbonatos que en la reacción liberen alcoholes ROH con un punto de ebullición menor de 140 °C.

Para acelerar la reacción, pueden añadirse también catalizadores o mezclas de catalizadores. Son catalizadores adecuados compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo, hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, hidrogenocarbonatos alcalinos, preferiblemente de sodio, potasio o cesio, aminas terciarias, guanidina, compuestos de amonio, compuestos de fosfonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, cinc, titanio, circonio o bismuto y además los denominados catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) como se describen, por ejemplo, en los documentos DE 10138216 o DE 10147712.

- 20 Preferiblemente, se utilizan hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), imidazoles como imidazol, 1-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol, tetrabutylato de titanio, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutylestaño, dilaurato de dibutylestaño, dioctoato de estaño, acetilacetato de circonio o mezclas de los mismos.

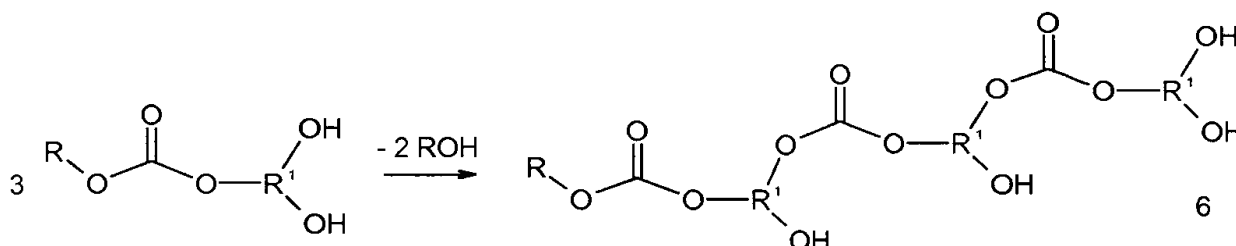
La adición de catalizador se realiza en general en una cantidad de 50 a 10.000, preferiblemente de 100 a 5000 ppm en peso, referida a la cantidad de alcohol o mezcla de alcoholes utilizados.

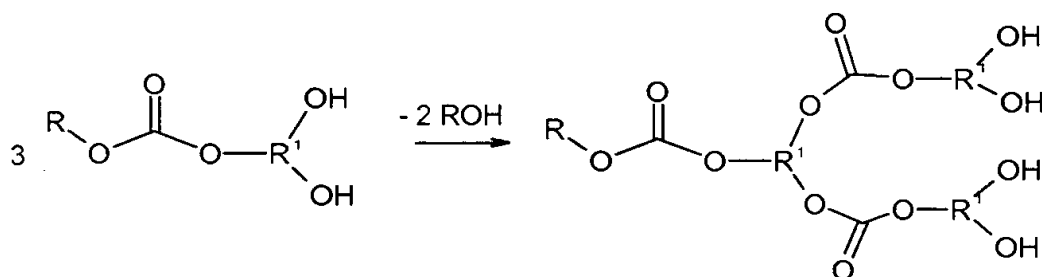
- 30 Además, es también posible controlar la reacción de policondensación intermolecular tanto mediante la adición del catalizador adecuado como mediante la selección de la temperatura adecuada. Además, puede ajustarse el peso molecular medio del polímero (P) mediante la composición de los componentes de partida y mediante el tiempo de residencia.

Los productos de condensación (K) o los productos de policondensación (P) que se han preparado a temperatura elevada son estables a temperatura ambiente habitualmente durante un largo periodo.

- 35 A causa de la naturaleza de los productos de condensación (K), es posible que la reacción de condensación pueda dar como resultado productos de policondensación (P) con distintas estructuras, que presentan ramificaciones pero no reticulaciones. Además, los productos de policondensación (P) presentan idealmente un grupo carbonato como grupo focal y más de dos grupos OH o también un grupo OH como grupo focal y más de dos grupos carbonato. El número de grupos reactivos se deduce a este respecto por la naturaleza de los productos de condensación (K) utilizados y del grado de policondensación.

40 Por ejemplo, puede reaccionar un producto de condensación (K) según la fórmula general 2 mediante condensación intermolecular triple dando dos productos de policondensación (P) distintos que se reflejan en las fórmulas generales 6 y 7.





Puede trabajarse a presión claramente reducida, por ejemplo a 1 a 50 kPa. El procedimiento para la preparación del policarbonato hiperramificado puede llevarse a cabo también a presiones superiores a 50 kPa. Se prefiere por razones de sencillez la reacción a presión atmosférica, pero también es posible la práctica a presión elevada, por ejemplo a 120 kPa. Puede trabajarse también a presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1.000 kPa. Se prefiere la reacción a presión atmosférica.

Para la interrupción de la reacción de policondensación intermolecular, hay distintas posibilidades. Por ejemplo, puede reducirse la temperatura a un intervalo en el que la reacción se detiene y el producto (K) o el producto de policondensación (P) es estable al almacenamiento.

La preparación de los policarbonatos hiperramificados se realiza la mayoría de veces en un intervalo de presión de 0,01 a 2.000 kPa, preferiblemente a 0,1 a 500 kPa, en reactores o cascadas de reactores que funcionan por lotes, de forma semicontinua o continua.

En otra forma de realización preferida, los policarbonatos pueden contener, además de los grupos funcionales ya obtenidos mediante la reacción, otros grupos funcionales. La funcionalización puede realizarse a este respecto durante el aumento del peso molecular o también posteriormente, es decir, después de terminada la propia policondensación.

Puede obtenerse una funcionalización posterior haciendo reaccionar el policarbonato hiperramificado de alta funcionalidad obtenido con un reactivo de funcionalización adecuado que pueda reaccionar con los grupos OH y/o carbonato del policarbonato.

Los policarbonatos hiperramificados de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo pueden modificarse, por ejemplo, mediante la adición de moléculas F que contienen grupos ácido o isocianato. Por ejemplo, pueden modificarse hidrofóbicamente policarbonatos mediante reacción con ácidos monocarboxílicos o monosocianatos.

Son ácidos carboxílicos alifáticos hidrófobos de cadena larga adecuados, por ejemplo, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico y ácidos grasos como ácido esteárico, ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido linoleico y ácido linolénico.

Además, pueden hacerse reaccionar también policarbonatos de alta funcionalidad que contienen grupos hidroxilo mediante reacción con óxido de propileno y/u óxido de butileno hasta policarbonato-polieterpolioles hidrófobos hiperramificados.

Una gran ventaja del procedimiento para la preparación de policarbonatos hiperramificados consiste en su economía. Tanto la reacción hasta un producto de condensación (K) o producto de policondensación (P) como la reacción de (K) o (P) hasta policarbonatos con otros grupos o elementos funcionales pueden realizarse en un dispositivo de reacción que sea industrial y económicamente ventajoso.

Los policarbonatos hiperramificados en el sentido de la presente invención son molecular y estructuralmente irregulares. Se diferencian por su irregularidad molecular de los dendrímeros, y se fabrican por tanto con un gasto considerablemente menor.

5 En una forma de realización I) de la invención, el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con al menos 1 y como máximo 100 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora de media, preferiblemente como máximo 50 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora. Son alcoholes B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> preferidos los propoxilatos de monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbitol o sacarosa, que presentan de 1 a 30 unidades de oxipropileno por grupo OH de media, particularmente de 1 a 20 unidades de oxipropileno por grupo OH.

10 En otra forma de realización II) de la invención, los alcoholes B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> contienen al menos un 20 % en moles, preferiblemente al menos un 30 % en moles, particularmente un 40 % en moles y muy particularmente al menos un 50 % en moles de un diol o poliol de cadena larga de al menos 8 átomos de C, preferiblemente de al menos 10 átomos de C, con especial preferencia de al menos 12 átomos de C. Son dioles o polioles especialmente preferidos de al menos 8 átomos de C los isómeros de octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecanodiol, tetradecanodiol, hexadecanodiol, octadecanodiol, dimetilolciclohexano y dimetilolbenceno.

15 En otra forma de realización III) de la invención, se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a) y b), de un monoalcohol de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C, preferiblemente al menos 10 átomos de C. Son monoalcoholes de cadena larga preferidos octanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, alcoholes C<sub>16</sub> y alcoholes C<sub>18</sub>.

20 En otra forma de realización IV) de la invención, se hace reaccionar el producto de reacción obtenido a partir de los componentes a) y b) a continuación con 10 a 100 % en moles, preferiblemente 20 a 100 % en moles, con especial preferencia 20 a 80 % en moles, con particular preferencia 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del policarbonato hiperramificado, de un compuesto hidrófobo reactivo con OH de cadena larga F como un ácido monocarboxílico o un monoisocianato de al menos 8 átomos de C, preferiblemente al menos 10 átomos de C, particularmente al menos 12 átomos de C. Son ácidos monocarboxílicos de cadena larga F preferidos ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico y ácidos grasos como ácido esteárico y ácido oleico. Son monoisocianatos de cadena larga F preferidos octanoisocianato, decanoisocianato, dodecanoisocianato, tetradecanoisocianato y monoisocianatos de ácidos grasos, como estearil y oleilisocianato.

Se obtienen policarbonatos hidrófobos hiperramificados particularmente preferidos cuando

I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media;

o

35 I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades oxialquileo por grupo OH de media, y

40 uno de los dos componentes, el componente éster de ácido carbónico o el alcohol, se utiliza en exceso molar en la mezcla de reacción para la síntesis del policarbonato hiperramificado, y la relación molar de los grupos (CO)OR con respecto a los grupos OH o el exceso de los grupos OH con respecto a los grupos (CO)OR asciende a 1,1 : 1 a 3 : 1, preferiblemente de 1,3 : 1 a 2,8 : 1, preferiblemente de 1,5 : 1 a 2,6 : 1, con especial preferencia de 1,7 : 1 a 2,4 : 1, con muy especial preferencia de 1,8 : 1 a 2,2 : 1, y con particular preferencia de 1,9 : 1 a 2,1 : 1, o

I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media, y

45 III) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, con preferencia como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a) y b), de un monoalcohol de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C,

o

50 I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades oxialquileo por grupo OH de media, y

IV) a continuación se hace reaccionar el producto de reacción de a) y b) con 10 a 100 % en moles, preferiblemente 20 a 100 % en moles, con particular preferencia 20 a 80 % en moles, con particular preferencia 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del policarbonato hiperramificado, de un compuesto

hidrófobo reactivo con OH de cadena larga F1 como un ácido monocarboxílico o un monoisocianato de al menos 8 átomos de C.

El policarbonato hidrófobo hiperramificado utilizado según la invención presenta en general un peso molecular medio numérico Mn de 800 a 40.000, preferiblemente de 1.000 a 30.000 y particularmente de 1.500 a 20.000 g/mol, medido con GPC, calibrado con patrón de poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

Se ha mostrado que es especialmente ventajoso un peso molecular medio ponderado Mw, medido con GPC y calibrado con patrón de poli(metacrilato de metilo), de 2.000 a 50.000, preferiblemente de 3.000 a 40.000, con especial preferencia de 4.000 a 35.000 y con particular preferencia de 5.000 a 30.000.

En general, el policarbonato hidrófobo hiperramificado utilizado según la invención presenta un índice de OH de 0 a 600, preferiblemente de 0 a 500, particularmente de 0 a 400 mg de KOH/g de policarbonato según la norma DIN 53240.

Además, los policarbonatos hidrófobos hiperramificados utilizados según la invención tienen en general una temperatura de transición vítrea (medida según el procedimiento ASTM D3418 - 03 con DSC) de -80 a 100 °C, preferiblemente de -60 a 60 °C.

Después de terminada la reacción para la preparación de los policarbonatos hiperramificados, pueden aislarse fácilmente los policarbonatos hiperramificados, por ejemplo, mediante filtración del catalizador y concentración, llevándose a cabo la concentración habitualmente a presión reducida. Son otros procedimientos de procesamiento bien adecuados las precipitaciones después de la adición de agua u otro disolvente en el que el policarbonato hiperramificado no se disuelva y posterior lavado y secado.

En caso de realizar la preparación del policarbonato hiperramificado sin adición de disolvente y con adición de solo cantidades pequeñas de catalizador, se presenta el producto de reacción después de terminada la reacción ya como policarbonato hiperramificado aislado y puede usarse generalmente sin etapas de purificación adicionales.

El policarbonato hidrófobo hiperramificado se utiliza en general en cantidades de 0,2 a 40 % en peso, preferiblemente de 1 a 30 % en peso, con especial preferencia de 3 a 20 % en peso, referidas a la suma del compuesto de alto peso molecular b) y el policarbonato hidrófobo hiperramificado. En general, es ya suficiente una cantidad de 3 % en peso de policarbonato hidrófobo hiperramificado para ocasionar la celda abierta y celda gruesa deseadas y por tanto facilitar la muy buena resistencia al desgarro progresivo de la espuma de poliuretano.

Los componentes (a) a (f) de la primera a quinta formas de realización se mezclan entre sí para la fabricación de una espuma de poliuretano según la invención respectivamente en cantidades tales que la relación de equivalentes de grupos NCO de los poliisocianatos (a) a la suma de átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (b), (c) y (d) ascienda a 1 : 0,7 a 1 : 1,25, preferiblemente a 1 : 0,85 a 1 : 1,15.

Las espumas de poliuretano según la invención se fabrican preferiblemente según el procedimiento de una etapa con la ayuda de una técnica de baja presión o alta presión. A este respecto, la mezcla de reacción puede añadirse a una herramienta de moldeo eventualmente templada abierta o cerrada. Las herramientas de moldeo están compuestas comúnmente de metal, por ejemplo aluminio o acero, o de papel o madera. Estos modos de procedimiento se describen, por ejemplo, por Piechota y Röhr en "Integralschaumstoff", Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1975, o en "Kunststoffhandbuch", vol. 7, "Polyurethane", 3ª edición, 1993, capítulo 7. Con especial preferencia, se obtienen las espumas de poliuretano según la invención mediante espumación libre.

Para la fabricación de espumas integrales de poliuretano, se mezclan los componentes de partida (a) a (f) preferiblemente a una temperatura de 15 a 90 °C, con especial preferencia a 25 a 55 °C, y se incorpora la mezcla de reacción eventualmente a presión elevada a la herramienta de moldeo cerrada. El mezclado puede llevarse a cabo mecánicamente mediante un agitador o un tornillo de paletas o a alta presión en el denominado procedimiento de inyección a contracorriente. La temperatura de la herramienta de moldeo asciende convenientemente a 20 a 160 °C, preferiblemente a 30 a 120 °C, con especial preferencia a 30 a 60 °C. A este respecto, se designa en el marco de la invención como mezcla de reacción la mezcla de los componentes (a) a (g) con conversiones de reacción menores del 90 %, referidas a los grupos isocianato.

La cantidad de mezcla de reacción incorporada a la herramienta de moldeo se dimensiona de modo que el cuerpo de moldeo obtenido a partir de las espumas presente una densidad de 70 a 300 g/dm<sup>3</sup>, preferiblemente de 80 a 300, con especial preferencia de 90 a 300 y particularmente de 100 a 250 g/dm<sup>3</sup>.

Una espuma de poliuretano según la invención presenta de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 celdas por cm y se utiliza preferiblemente como esponja de limpieza. A este respecto, esta muestra propiedades mecánicas notables como alargamiento de desgarro, resistencia al desgarro progresivo, alargamiento de rotura y resiliencia de rebote. Es particularmente necesario entonces un comportamiento de rebote suficientemente bueno cuando el material de poliuretano debe usarse para la limpieza de tubos u otros cuerpos huecos. A este respecto, el comportamiento de rebote debería ser tan alto que la espuma llenara completamente en cada momento la sección transversal del tubo, incluso cuando la esponja de limpieza experimente una deformación por el movimiento. Preferiblemente, la

- resiliencia de rebote según la norma DIN 53573 es del 30 % o más, con especial preferencia del 35 % o más y particularmente del 40 % o más. Preferiblemente, una espuma de poliuretano según la invención presenta a una densidad de 125 g/l después de 24 horas de almacenamiento una resistencia a la tracción según la norma DIN EN ISO 1798 mayor de 200 kPa, con especial preferencia mayor de 300 kPa y particularmente mayor de 400 kPa, un alargamiento de rotura según la norma DIN EN ISO 1798 mayor de un 200 %, con especial preferencia mayor de un 300 %, una resistencia al desgarro progresivo según la norma ISO 34-1 mayor de 1,2 N/mm, con especial preferencia mayor de 1,8 N/mm y particularmente mayor de 2,5 N/mm y una dureza de compresión a un 40 % de deformación compresible según la norma EN ISO 3386 menor de un 40 %, con especial preferencia menor de un 30 %.
- 10 A causa de sus notables propiedades, una espuma de poliuretano según la invención es también utilizable como esponja de limpieza de tubos, por ejemplo en bombas de hormigón, instalaciones de dispensación, instalaciones de ordeño y centrales eléctricas. Además, una espuma de poliuretano según la invención puede utilizarse como elemento de limpieza de aguas residuales, filtros, por ejemplo para acuarios, depósitos de líquidos, rodillo para aplicación de líquidos, por ejemplo como rodillo de pintura, o como material de soporte para algas en el tratamiento de aguas. Si una espuma de poliuretano según la invención contiene además una capa externa, esta es utilizable siempre que se requiera una alta elasticidad y buenas propiedades mecánicas, por ejemplo como pelota, especialmente en pabellones deportivos, como suela de zapatos, como volante, como rueda, por ejemplo para carretones de carga, sillas de ruedas y juguetes para niños como, por ejemplo, cochecitos, o como tambores de caballos para cosechadoras.

- 20 En adelante, se ilustra la invención en el marco de ejemplos:

#### Materiales de partida

- |    |                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | Poliol 1:                | Poliesterpoliol basado en ácido adípico, monoetilenglicol y 1,4-butanodiol con un índice de OH de 56                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 25 | Poliol 2:                | Polieterpoliol iniciado por glicerina con un índice de OH de 35 y grupos OH predominantemente primarios                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Poliol 3:                | Polieterol basado en sorbitol, óxido de propileno y óxido de etileno con un índice de OH de 18 y grupos OH predominantemente primarios.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|    | Poliol 4:                | Copolímero de polieterol insaturado, acrilato de estearilo y estireno, dispersado en el polioli 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 30 | Poliol 5:                | Poliéster hiperramificado                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|    | Poliol 6:                | Policarbonato hiperramificado                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|    | Alargador de cadena 1:   | Monoetilenglicol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|    | Alargador de cadena 2:   | 1,4-Butanodiol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|    | Catalizador 1:           | Trietilendiamina                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 35 | Inhibidor:               | Bis-cloroformiato de diglicol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|    | Estabilizador de espuma: | DC 193® de la compañía Dow Corning, basado en silicona                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|    | Agente de expansión:     | Agua                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 40 | Isocianato 1:            | Prepolímero (61 partes en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI puro), 2 partes en peso de MDI puro modificado con uretonimina, 33 partes en peso de un polioxipropileneterol iniciado por propilenglicol lineal (índice de OH 55 mg de KOH/mg) y 4 partes en peso de tripropilenglicol                                                                                                                                                              |
| 45 | Isocianato 2:            | Prepolímero (50 partes en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI puro), 4 partes en peso de MDI puro modificado con uretonimina, 29 partes en peso de un poliesterpoliol basado en ácido adípico, monoetilenglicol y 1,4-butanodiol con un índice de OH de 56; 10 partes en peso de un poliesterpoliol basado en ácido adípico, monoetilenglicol, dietilenglicol y trimetilolpropano con un índice de OH de 60 y 7 partes en peso de un éster cíclico |

El polioli 4 se obtiene como sigue:

- 50 Se funcionaliza el polioli 3 con isopropenilbencilisocianato. Se mezclan 185,6 g del producto de reacción, 61,9 g de acrilato de estearilo, 123,8 g de estireno, 3,7 g de dodecanotiol, 191,3 g, 371,3 g de polioli 2 y 3,7 g de

azoisobutironitrilo en un matraz de tres bocas con enfriamiento con agua, agitador y sonda de temperatura. Se calienta a 60 °C la mezcla de reacción con agitación y se agita durante 24 horas. Se destilan los monómeros residuales a 135 °C a presión reducida y con agitación.

El polioliol 5 se obtiene como sigue:

- 5 Se pesaron 1740 g (5,00 mol,  $M = 348$  g/mol) de anhídrido del ácido octadecenilsuccínico (Pentasisize 8a de la compañía Trigon), 590,7 g (1,37 mol,  $M = 430$  g/mol) de un polieterol basado en trimetilolpropano que se injertó estadísticamente con 5 unidades de óxido de propileno y 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño en un matraz de vidrio de 4 l equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante descendente con conexión a vacío y se calentó lentamente a 185 °C con agitación. A este respecto, se aplicó lentamente un vacío de 1 kPa, espumando algo el ensayo por las burbujas de gas generadas. Se agitó la mezcla de reacción durante 20 h a 185 °C, destilándose el agua generada en la reacción. Se controló la reducción del índice de acidez regularmente hasta alcanzar un valor de aproximadamente 108 mg de KOH/g. Después, se enfrió y analizó el producto.

#### Análítica:

Índice de acidez: 108 mg de KOH / g

- 15 GPC:  $M_n = 930$ ,  $M_w = 6100$  (eluyente: THF, calibración: PMMA)

El polioliol 6 se obtuvo como sigue:

- 20 Se hicieron reaccionar entre sí en un matraz de 2 l que estaba equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante de reflujo, carbonato de dietilo (144 g, 1,22 mol) con un triol (1149 g, 1,11 mol) que se había obtenido anteriormente mediante propoxilación de trimetilolpropano con unidades de óxido de propileno en presencia de dibutildilaurato de estaño (IV) (1,0 g) a presión normal con gasificación ligera con nitrógeno a aproximadamente 140 °C. En este sentido, se ha formado constantemente en la mezcla de reacción etanol como producto secundario de condensación en el transcurso de la reacción, así que el punto de ebullición de la mezcla de reacción se ha reducido en 12 h hasta aprox. 120 °C. A continuación, se intercambió el refrigerante de reflujo por un dispositivo de destilación compuesto por una columna de cuerpos llenadores de 20 cm, un refrigerante descendente y un colector, y se destiló continuamente el etanol formado en la reacción. Después de retirar un total de aproximadamente 85 g de etanol, lo que corresponde a una conversión total respecto al etanol de aproximadamente un 76 %, se equipó la mezcla de reacción con un tubo de conducción de gases y se sometió aproximadamente 1 h a arrastre con nitrógeno a 100 °C. En este sentido, se retiraron otros restos de etanol o componentes de bajo peso molecular. A continuación, se enfrió el producto y analizó.

- 30 Se determinó el índice de OH en 85 mg de KOH/g, se determinaron los pesos moleculares mediante GPC (eluyente= dimetilacetamida (DMAC), calibración = PMMA) en  $M_n = 4.200$  g/mol,  $M_w = 14.500$  g/mol. El análisis de los polioles 5 y 6 se realizó como sigue:

- 35 Se analizaron los polioles 5 y 6 preparados por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Se usó como fase móvil tetrahidrofurano (THF) o dimetilacetamida (DMAc) y se utilizó como patrón para la determinación del peso molecular poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Se realizó la determinación del índice de OH según la norma DIN 53240, parte 2.

El componente polioliol A usado está compuesto por 87,45 partes en peso de polioliol 1, 10,5 partes en peso de alargador de cadena 1, 0,7 partes en peso de catalizador, 0,15 partes en peso de estabilizador de espuma y 1,2 partes en peso de agente de expansión.

- 40 El componente polioliol B usado está compuesto por 90,2 partes en peso de polioliol 1, 7,3 partes en peso de alargador de cadena 1, 0,7 partes en peso de catalizador, 0,2 partes en peso de inhibidor, 0,2 partes en peso de estabilizador de espuma y 1,4 partes en peso de agente de expansión.

- 45 El componente polioliol C usado está compuesto por 85,7 partes en peso de polioliol 1, 4,5 partes en peso de polioliol 3, 4,4 partes en peso de alargador de cadena 1, 3 partes en peso de alargador de cadena 2, 0,7 partes en peso de catalizador, 0,2 partes en peso de inhibidor, 0,1 partes en peso de estabilizador de espuma y 1,4 partes en peso de agente de expansión.

El componente polioliol D usado está compuesto por 82 partes en peso de polioliol 1, 8 partes en peso de polioliol 4, 7,4 partes en peso de alargador de cadena 1, 0,7 partes en peso de catalizador, 0,2 partes en peso de inhibidor, 0,3 partes en peso de estabilizador de espuma y 1,4 partes en peso de agente de expansión.

- 50 El componente polioliol E usado está compuesto por 83,2 partes en peso de polioliol 1, 7 partes en peso de polioliol 5, 7,3 partes en peso de alargador de cadena 1, 0,7 partes en peso de catalizador, 0,2 partes en peso de inhibidor, 0,2 partes en peso de estabilizador de espuma y 1,4 partes en peso de agente de expansión.

El componente polioliol F usado está compuesto por 85,8 partes en peso de polioliol 1, 4,5 partes en peso de polioliol 6, 4,4 partes en peso de alargador de cadena 1, 3 partes en peso de alargador de cadena 2, 0,7 partes en peso de

catalizador, 0,1 partes en peso de inhibidor, 0,1 partes en peso de estabilizador de espuma y 1,4 partes en peso de agente de expansión.

Ensayos:

Mezcla de reacción 1 (RM1):

- 5 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso del componente poliol A (45 °C) y 67 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) y 67 partes en peso de isocianato 2 (40 °C), se añadió esta mezcla a un molde de cartón (140 x 150 x 150 mm) y se obtuvo la espuma de celda abierta y gruesa así fabricada. El contenido de poliéter, referido al peso total de poliéter y poliéster en isocianato 1, isocianato 2 y poliol 1, asciende a este respecto a aproximadamente 15,8 % en peso.

10 Mezcla de reacción 2 (RM2):

Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol A (45 °C), 71,5 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) y 58,5 partes en peso de isocianato 2 (40 °C), se añadió esta mezcla a un molde de cartón (140 x 150 x 150 mm) y se obtuvo la espuma de celda abierta y gruesa así fabricada. El contenido de poliéter, referido al peso total de poliéter y poliéster en isocianato 1, isocianato 2 y poliol 1, asciende a este respecto a aproximadamente 17,1 % en peso.

15

Mezcla de reacción 3 (RM3):

Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol C (45 °C) y 115 partes en peso de isocianato 2 (40 °C), se añadió esta mezcla a un cubo de plástico (5 l) y se obtuvo la espuma de celda abierta y gruesa así fabricada. El contenido de poliéter, referido al peso total de poliéter y poliéster en el isocianato 2 y poliol 1, asciende a este respecto a aproximadamente 3,1 % en peso.

20

Mezcla de reacción 4 (RM4):

Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol D (45 °C) y 117 partes en peso de isocianato 2 (40 °C), se añadió esta mezcla a un cubo de plástico (5 l) y se obtuvo la espuma de celda abierta y gruesa así fabricada.

25 Mezcla de reacción 5 (RM5):

Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol E (45 °C) y 128 partes en peso de isocianato 2 (40 °C) con una fundidora a baja presión, se añadió esta mezcla a un cubo de plástico (5 l) y se obtuvo la espuma de celda abierta y gruesa así fabricada.

Mezcla de reacción 6, compactada (RM6):

- 30 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol E (45 °C) y 128 partes en peso de isocianato 2 (40 °C) con una fundidora a baja presión, se añadió esta mezcla a un molde de aluminio templado a 35 °C (200 x 200 x 10 mm), se cerró el molde y se desmoldeó la espuma integral de poliuretano así fabricada después de 4 minutos.

Mezcla de reacción 7 (RM7):

- 35 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol F (45 °C) y 117 partes en peso de isocianato 2 (40 °C) con una fundidora de baja presión, se añadió esta mezcla a un cubo de plástico (5 l) y se obtuvo la espuma de celda abierta y gruesa así fabricada.

Mezcla de reacción 8, comparativa (RM8):

- 40 Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol A (45 °C) y 14 partes en peso de isocianato 1 (40 °C) y 126 partes en peso de isocianato 2 (40 °C) y se añadió esta mezcla a un molde de cartón (140 x 150 x 150 mm)

La espuma obtenida se contraía fuertemente, así que no pudieron hacerse estudios mecánicos con ella. El contenido de poliéter, referido al peso total de poliéter y poliéster en isocianato 1, isocianato 2 y poliol 1, asciende a este respecto a aproximadamente 3,0 % en peso.

45 Mezcla de reacción 9, comparativa (RM9)

Se mezclaron entre sí 100 partes en peso de componente poliol B (45 °C) y 121 partes en peso de isocianato 2 (40 °C) y se añadió esta mezcla a un cubo de plástico (5 l). El contenido de poliéter, referido al peso total de poliéter y poliéster en isocianato 1, isocianato 2 y poliol 1, asciende a este respecto a aproximadamente 0 % en peso.

Las propiedades mecánicas de los especímenes fabricados se determinaron después de 24 horas de almacenamiento según las normas DIN EN ISO 1798, 3386, 53573 e ISO 34-1 y se enumeran en la Tabla 1. La absorción de agua se determinó mediante un procedimiento interno: en este sentido, se exprimió el aire de la espuma con agua. Después de haber empapado ésta totalmente con agua, se determinó el aumento de peso porcentual.

Tabla 1

|    | RM1 | RM 2 | RM3 | RM4 | RM5 | RM6  | RM7 | RM8 (V)   | RM9 (V)   |
|----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----------|-----------|
| RG | 125 | 130  | 136 | 158 | 99  | 260  | 154 | > 350 g/l | > 350 g/l |
| SH | 24  | 21   | 22  | 37  | 18  |      | 25  | --        | --        |
| ZF | 622 | 580  | 443 | 381 | 411 | 2500 | 454 | --        | --        |

|    | RM1                | RM 2               | RM3                | RM4                | RM5                | RM6                 | RM7                | RM8 (V)            | RM9 (V)            |
|----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| BD | 303                | 338                | 351                | 322                | 281                | 337                 | 291                | --                 | --                 |
| WF | 4,1                | 4,2                | 3,9                | 3,6                | 2,08               | 2,86                | 3,65               | --                 | --                 |
| RE | 33                 | 35                 | 45                 | 48                 | 36                 | 36                  | 47                 | --                 | --                 |
| WA |                    |                    |                    |                    | 640                |                     | 520                |                    |                    |
| DR |                    |                    |                    |                    |                    | 8,8                 | 4,1                |                    |                    |
| ZS | gruesa,<br>abierta | gruesa,<br>abierta | gruesa,<br>abierta | gruesa,<br>abierta | gruesa,<br>abierta | mediana,<br>abierta | gruesa,<br>abierta | fina,<br>contraída | fina,<br>contraída |

A este respecto, RG significa peso volumétrico en g/l, SH dureza de compresión al 40 % de compresión en kPa, ZF resistencia a la tracción en kPa, BD alargamiento de rotura en %, WF resistencia al desgarro progresivo en N/mm, RE elasticidad de rebote en %, WA absorción de agua en %, DR deformación permanente después de 72 horas a temperatura ambiente para RM6, después de 6 horas a 50 °C para RM7 y en ambos casos a 50 % de compresión en %, y ZS estructura de celdas.

La Tabla 1 muestra que el espécimen fabricado a partir de las mezclas de reacción según la invención RM1 a RM7, además de la celda abierta y gruesa, presenta propiedades mecánicas como sobre todo la necesaria resistencia al desgarro progresivo para aplicación como esponja de limpieza de tubos, y se encuentran por encima de los valores de la espuma de látex usada actualmente. Las resistencias al desgarro progresivo y resistencias a la tracción de la espuma de látex se encuentran en solo 1,6 N/mm o 236 kPa a un peso volumétrico de 170 g/l. También las propiedades de desgarro progresivo de las espumas blandas de poliuretano conocidas, que se utilizan como espumas de limpieza, se encuentran por debajo de 1 N/mm y no pueden usarse por tanto para aplicación como esponja de limpieza de tubos. A este respecto, el espécimen a partir de la mezcla de reacción 6 (RM6) muestra una estructura celular mediana, ya que en la fabricación en el molde cerrado se realiza una compactación.

Las propiedades mecánicas de la espuma a partir de las mezclas de reacción 8 y 9 no pueden determinarse, ya que los especímenes de ensayo se contraen fuertemente y por tanto no es ya posible ninguna medida razonable.

Los datos de los especímenes compactados (RM6), que muestran solo una contracción de volumen menor de un 2 %, ilustran que con este material pueden conseguirse valores mecánicos para fabricar, por ejemplo, reposabrazos o ruedas de carretilla.

## REIVINDICACIONES

1. Espuma de poliuretano de celda abierta con una densidad de 70 a 300 g/l, 1 a 20 celdas/cm, una resiliencia de rebote mayor del 30 %, un alargamiento de rotura mayor de un 200 %, una resistencia al desgarro progresivo mayor de 1,2 N/mm y una resistencia a la tracción mayor de 200 kPa.
- 5 2. Espuma de poliuretano de celda abierta según la reivindicación 1, **caracterizada porque** esta contiene estructuras de poliéster y poliéter y se ha obtenido usando un agente de expansión que contiene agua.
3. Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano de celda abierta según la reivindicación 1 o 2, en el que se mezclan
  - a) al menos un compuesto que presenta grupos isocianato basado en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteres, así como eventualmente a4) alargador de cadena, en el que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1),
  - b) al menos un compuesto de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contiene polieteroles y/o poliesteres,
  - c) agente de expansión que contiene agua, así como eventualmente
  - 15 d) alargador de cadena,
  - e) catalizador, así como
  - f) otros coadyuvantes y/o aditivosdando una mezcla de reacción y se dejan reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto a2), a3) y b) se utiliza al menos un polieterol y al menos un poliesterol, el contenido de polieterol es mayor del 5 % en peso referido al peso total de los componentes a2), a3) y b) y la funcionalidad media de los compuestos a2), a3) y b) es menor de 2,4.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** se utiliza como compuesto que presenta grupos isocianato a) un compuesto basado en a1) MDI y a2) polieterol.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se utiliza como compuesto que presenta grupos isocianato a) un compuesto basado en a1) MDI y a2) polieterol y un compuesto basado en a1) MDI y a2) poliesterol.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la relación en peso de compuesto basado en a1) MDI y a2) polieterol y compuesto basado en a1) MDI y a3) poliesterol asciende a 35 : 65 a 70: 30.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** como compuesto de alto peso molecular b) se utilizan exclusivamente poliesteres.
- 30 8. Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano de celda abierta según la reivindicación 1 o 2, en el que se mezclan
  - a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteres, así como eventualmente a4) alargador de cadena, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1),
  - 35 b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteres,
  - c) agente de expansión que contiene agua, así como eventualmente
  - d) alargador de cadena,
  - 40 e) catalizador, así como
  - f) otros coadyuvantes y/o aditivosdando una mezcla de reacción y se dejan reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene polieterpoliol y polieterol de alta funcionalidad con una funcionalidad de al menos 4 y un peso molecular de 5.000 a 30.000 g/mol.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** como polieterpoliol de alta funcionalidad se utiliza un polioxipropileno polioxietileno poliol basado en una molécula de azúcar como molécula iniciadora.

**10.** Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** la proporción de polieterol de alta funcionalidad es menor del 20 % en peso, referida al peso total de los polioles a2), a3) y b).

**11.** Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano de celda abierta según la reivindicación 1 o 2, en el que se mezclan

5 a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, así como eventualmente a4) alargador de cadena, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1),

b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles,

10 c) agente de expansión que contiene agua, así como eventualmente

d) alargador de cadena,

e) catalizador, así como

f) otros coadyuvantes y/o aditivos

15 dando una mezcla de reacción y se dejan reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y copolímero (C) con una funcionalidad frente a isocianato de al menos 4 y un peso molecular de 20.000 a 200.000 g/mol.

**12.** Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el copolímero (C) está constituido por al menos un monómero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado y al menos un polieterpoliol insaturado.

20 **13.** Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano de celda abierta según la reivindicación 1 o 2, en el que se mezclan

a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteroles, así como eventualmente a4) alargador de cadena, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1),

25 b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles,

c) agente de expansión que contiene agua, así como eventualmente

d) alargador de cadena,

e) catalizador, así como

f) otros coadyuvantes y/o aditivos

30 dando una mezcla de reacción y se dejan reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y poliéster hiperramificado, y el poliéster hiperramificado puede obtenerse mediante reacción de al menos un ácido dicarboxílico o de derivados del mismo con

s1) al menos un alcohol al menos trihidroxílico ( $B_3$ ) o

35 t1) al menos un alcohol al menos dihidroxílico ( $B_2$ ) y al menos un alcohol x-hidroxílico ( $C_x$ ) que presenta más de dos grupos OH, en el que x es un número mayor de 2 y la mezcla total de los alcoholes utilizados presenta una funcionalidad media de 2,1 a 10,

o mediante reacción de al menos un ácido policarboxílico ( $D_y$ ) o su derivado, que presenta más de dos grupos ácido, en el que y es un número mayor de 2, con

40 s2) al menos un alcohol al menos dihidroxílico ( $B_2$ ), o

t2) al menos un alcohol dihidroxílico ( $B_2$ ) y al menos un alcohol x-hidroxílico ( $C_x$ ), que presenta más de 2 grupos OH, en el que x es un número mayor de 2,

en la que

45 u) pueden hacerse reaccionar conjuntamente hasta 50 % en moles, preferiblemente hasta 40 % en moles, con especial preferencia hasta 30 % en moles, y con particular preferencia hasta 20 % en moles, referido a los alcoholes

B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a1), a2), b1) y b2), de un alcohol monofuncional hidrófobo de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C, y

v) reacción posterior opcional con al menos un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga de al menos 8 átomos de C,

5 en la que se satisfacen una o varias de las siguientes condiciones:

i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno con al menos 1 y como máximo 100 unidades de oxialquilenos por molécula iniciadora de media, y una molécula iniciadora difuncional (para B<sub>2</sub>), trifuncional (para B<sub>3</sub>) o x-funcional (para C<sub>x</sub>);

10 ii) los alcoholes B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> contienen al menos un 20 % en moles, preferiblemente al menos un 30 % en moles, con especial preferencia al menos un 40 % en moles y con muy especial preferencia al menos un 50 % en moles, de un diol o poliol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;

15 iii) el ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 8 átomos de C, o el ácido carboxílico D<sub>y</sub> con más de dos grupos ácido es un ácido policarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido policarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 9 átomos de C;

iv) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles, y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a1), a2), b1) y b2) de un monoalcohol de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C;

20 v) a continuación, se hace reaccionar con de 10 a 100 % en moles, preferiblemente de 10 a 80 % en moles, con especial preferencia de 20 a 80 % en moles, con particular preferencia de 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del poliéster hiperramificado, de un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga de al menos 8 átomos de C.

#### 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque**

25 i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquilenos por grupo OH de media, y

30 iii) este se hace reaccionar con un ácido dicarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático de al menos 8 átomos de C, o con un ácido policarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga, un ácido policarboxílico aromático o cicloalifático D<sub>y</sub> con más de dos grupos ácido y al menos 9 átomos de C.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo con un ácido dicarboxílico alifático de cadena larga de al menos 8 átomos de C, o con un ácido policarboxílico alifático hidrófobo de cadena larga de al menos 9 átomos de C.

#### 16. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque**

35 i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquilenos por grupo OH de media, y

iv) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a1), a2), b1) y b2), de un monoalcohol de cadena larga de al menos 8 átomos de C.

#### 40 17. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque**

i) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquilenos por grupo OH de media, y

45 v) a continuación se hace reaccionar el producto de reacción de a1) y b1) o a2) y b2) con 10 a 100 % en moles, referido al número medio de grupos OH del poliéster hiperramificado, de un ácido monocarboxílico hidrófobo de cadena larga F de al menos 8 átomos de C.

18. Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano de celda abierta según la reivindicación 1 o 2, en el que se mezclan

50 a) compuestos que presentan grupos isocianato basados en a1) MDI y eventualmente a2) polieteroles y/o a3) poliesteres, así como eventualmente a4) alargador de cadena, en los que el contenido de MDI con una funcionalidad mayor de 2 es menor del 30 % en peso, referido al peso total del MDI a1),

- b) compuestos de alto peso molecular con grupos reactivos frente a isocianato que contienen polieteroles y/o poliesteroles,
- c) agente de expansión que contiene agua, así como eventualmente
- d) alargador de cadena,
- 5 e) catalizador, así como
- f) otros coadyuvantes y/o aditivos
- dando una mezcla de reacción y se dejan reaccionar hasta espuma de poliuretano, en el que como compuesto de alto peso molecular b) se utiliza una mezcla que contiene poliesterpoliol y policarbonato hiperramificado, pudiéndose obtener el policarbonato hiperramificado mediante reacción de al menos un éster de ácido carbónico (A<sub>2</sub>) o de derivados del mismo con
- 10 l) al menos un alcohol al menos trihidroxílico (B<sub>3</sub>), o
- m) al menos un alcohol dihidroxílico (B<sub>2</sub>) y al menos un alcohol x-hidroxílico (C<sub>x</sub>) que presenta más de dos grupos OH, en el que x es un número mayor de 2, y la mezcla total de los alcoholes utilizados presenta una funcionalidad media de 2,1 a 10,
- 15 en la que
- n) pueden hacerse reaccionar conjuntamente hasta 50 % en moles, preferiblemente hasta 40 % en moles, con especial preferencia hasta 30 % en moles y con particular preferencia hasta 20 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a) y b), de un alcohol hidrófobo monofuncional de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C, y
- 20 o) reacción subsiguiente opcional con un compuesto hidrófobo reactivo con OH de cadena larga, como un ácido monocarboxílico o un monoisocianato de al menos 8 átomos de C,
- p) reacción subsiguiente opcional con óxido de propileno y/u óxido de butileno,
- en la que se satisfacen una o varias de las siguientes condiciones:
- 25 I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno con al menos 1 y como máximo 100 unidades de oxialquileo por molécula iniciadora de media, y una molécula iniciadora difuncional (para B<sub>2</sub>), trifuncional (para B<sub>3</sub>) o x-funcional (para C<sub>x</sub>);
- II) los alcoholes B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> contienen al menos un 20 % en moles, preferiblemente al menos un 30 % en moles, con especial preferencia al menos un 40 % en moles, con muy especial preferencia al menos un 50 % en moles de un diol o poliol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;
- 30 III) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, preferiblemente como máximo un 70 % en moles, con especial preferencia como máximo un 50 % en moles y con particular preferencia como máximo un 30 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según a) y b), de un monoalcohol de cadena larga de al menos 8 átomos de C;
- IV) se hace reaccionar a continuación con 10 a 100 % en moles, preferiblemente 10 a 80 % en moles, preferiblemente 20 a 80 % en moles, con particular preferencia 20 a 60 % en moles, referido al número medio de grupos OH del policarbonato hiperramificado, del compuesto hidrófobo reactivo con OH de cadena larga F de al menos 8 átomos de C;
- 35 V) se hace reaccionar a continuación con 1 a 60, preferiblemente 2 a 50, con especial preferencia 3 a 40 y con particular preferencia 3 a 30 equivalentes de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de propileno y óxido de butileno por equivalente de grupos OH del policarbonato hiperramificado.
- 40
19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque**
- I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media.
20. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque**
- 45 I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media, y

III) se hacen reaccionar conjuntamente al menos un 10 % en moles y como máximo un 90 % en moles, referido a los alcoholes B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> que han reaccionado según g) y h), de un monoalcohol de cadena larga E1 de al menos 8 átomos de C.

21. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque**

5 I) el alcohol B<sub>3</sub> o B<sub>2</sub> y/o C<sub>x</sub> es un alcoxilato hidrófobo basado en óxido de propileno u óxido de butileno con 1 a 15 unidades de oxialquileo por grupo OH de media, y

IV) a continuación, se hace reaccionar el producto de reacción de g) y h) con 10 a 100 % en moles, referido al número medio de grupos OH del poliéster hiperramificado, con un compuesto hidrófobo reactivo con OH de cadena larga F1 de al menos 8 átomos de C.

10 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 21, **caracterizado porque** como poliisocianato A se utiliza un compuesto basado en a1) MDI y a2) poliésterol.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado porque** como poliisocianato A se utiliza un compuesto basado en a1) MDI y a2) polieterol y un compuesto basado en a1) MDI y a2) poliésterol.

15 24. Procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado porque** la relación en peso de compuesto basado en a1) MDI y a2) polieterol y compuesto basado en a1) MDI y a3) poliésterol asciende a 35 : 65 a 70: 30.

25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 24, **caracterizado porque** como poliol básico B se utilizan exclusivamente uno o varios poliesteroles.

20 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 25, **caracterizado porque** como poliol básico B se utiliza un poliesterpoliol que puede obtenerse a partir de ácido adípico, un diol seleccionado de monoetilenglicol, dietilenglicol, butanodiol y sus mezclas, y opcionalmente glicerina y/o trimetilolpropano, predominando la cantidad molar de dioles sobre la de trioles.

25 27. Espuma de poliuretano con una densidad de 70 a 300 g/l y 1 a 20 celdas/cm, una resiliencia de rebote mayor del 30 %, un alargamiento de rotura mayor del 200 %, una resistencia al desgarro progresivo mayor de 1,2 N/mm y una resistencia a la tracción mayor de 200 kPa, que pueda obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 26.

28. Uso de una espuma de poliuretano según la reivindicación 27 como esponja de limpieza.