

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 146**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 10771777 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2496618**

54 Título: **Procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano y espuma de poliuretano que puede obtenerse a partir del mismo**

30 Prioridad:

**06.11.2009 DE 102009053224**

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

**06.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 535 146 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano y espuma de poliuretano que puede obtenerse a partir del mismo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano. Otro objeto de la invención es una espuma de poliuretano que puede obtenerse según el procedimiento según la invención. Particularmente pueden presentar tales espumas una distribución de tamaño de célula bimodal.

10 Las espumas poliméricas nanocelulares o nanoporosas son materiales especialmente buenos para el aislamiento térmico debido a consideraciones teóricas. A este respecto, las dimensiones internas de las estructuras de espuma se encuentran en el intervalo del recorrido libre medio de una molécula gaseosa. De esta manera puede reducirse la proporción de los gases en el transporte térmico. Un grupo polimérico usado con frecuencia en el aislamiento térmico son los poliuretanos.

En la fabricación de espumas de poliuretano se hace reaccionar un componente de polioliol, en el que está contenido también un agente expansor, con un isocianato. Mediante la reacción de isocianato con agua se produce dióxido de carbono que actúa también como agente expansor.

15 La etapa decisiva para la formación de espuma y con ello para la extensión celular posterior de la espuma endurecida es la nucleación del agente expansor, dado que cada célula en la espuma está formada por una burbuja de gas. A este respecto ha de observarse que por regla general tras la nucleación no se producen nuevas burbujas de gas, sino que el agente expansor se difunde hacia el interior en las burbujas de gas ya existentes.

20 La adición de estabilizadores respalda la emulsión de los distintos componentes, influye en la nucleación e impide la coalescencia de las burbujas de gas que crecen. Además, éstos influyen en la apertura celular. En caso de espumas de célula abierta se abren las membranas de los poros que crecen y perduran las partes planas entre orificios de los poros.

25 Un posible enfoque es emulsionar un agente expansor supercrítico en la mezcla de reacción y entonces endurecer la espuma tras una reducción de la presión. Como variante de esto se conoce el procedimiento POSME (*principle of supercritical micro emulsion expansion*, principio de expansión de microemulsión supercrítica). En éste, el agente expansor se encuentra en forma de una microemulsión. Las microemulsiones se forman en determinadas condiciones que entre otras cosas dependen de la concentración de los emulsionantes y de la temperatura. Las microemulsiones se caracterizan por que son estables y por que la fase no polar, o sea en este caso el agente expansor, puede encontrarse en gotas muy pequeñas dentro de la fase polar. Los diámetros de tales gotas pueden encontrarse en un intervalo de 1 a 100 nanómetros.

30 El documento DE 102 60 815 A1 da a conocer un material espumado y un procedimiento de fabricación para el material espumado. El material espumado debe generarse con burbujas de espuma en nanodimensión, sin que deba superarse la barrera de energía que se produce habitualmente en caso de transiciones de fase y procesos de formación de germen. Unido a ello se encuentra el objetivo de generar un material espumado de manera que puede controlarse, que tiene una densidad proporcional de burbujas de espuma entre  $10^{12}$  y  $10^{18}$  por  $\text{cm}^3$  así como un diámetro promedio de las burbujas de espuma entre 10 nm y 10  $\mu\text{m}$ . La base es la dispersión de un segundo fluido en forma de combinaciones en una matriz de un primer fluido. En un espacio de reacción se encuentra el primer fluido como matriz y el segundo fluido en combinaciones. Mediante la modificación de la presión y/o la temperatura se transfiere el segundo fluido a un estado supercrítico o próximo a crítico con una densidad próxima a líquido. Por consiguiente, el segundo fluido se encuentra completamente o casi completamente en combinaciones que están distribuidas uniformemente en todo el primer fluido. Mediante la descompresión, el segundo fluido vuelve a un estado de densidad gaseosa, hinchándose las combinaciones para dar burbujas de espuma en dimensión nanométrica. No debe superarse ninguna barrera de energía, aún deben difundirse las moléculas de agente expansor hacia las burbujas que crecen.

45 Como primer fluido se propone en este caso generalmente una sustancia polimerizable. Sin embargo se mencionan expresamente sólo acrilamida, que se polimeriza para dar poli(acrilamida), y melamina, que se polimeriza para dar resina de melamina. El segundo fluido debería seleccionarse de un grupo de sustancias de hidrocarburos tales como metano o etano, además alcoholes, hidrocarburos fluoroclorados o  $\text{CO}_2$ . Además se usa un material anfífilico que debería presentar al menos un bloque inclinado hacia el primer fluido y al menos un bloque inclinado hacia el segundo fluido.

El documento US 2004/054022 da a conocer la fabricación de espumas de poliuretano partiendo de un componente de polioliol que contiene tensioactivos, introduciéndose dióxido de carbono en condiciones supercríticas en el polioliol. Como poliisocianato se usa PMDI.

55 El documento EP 0 353 061 publica la fabricación de espumas de poliuretano partiendo de un polioliol saturado con  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas.

Con respecto a las espumas de poliuretano, el documento WO 2007/094780 A1 da a conocer una composición de resina con un polioliol, un tensioactivo etoxilado/propoxilado iniciado con un compuesto de cadena corta así como un hidrocarburo como agente expansor. Mediante el tensioactivo etoxilado/propoxilado se eleva la solubilidad y/o compatibilidad del agente expansor de hidrocarburo y se mejora la estabilidad de fases de la composición de resina.

5 La composición de resina es adecuada para la reacción con isocianatos orgánicos polifuncionales para la fabricación de espumas de poliuretano y poliisocianurato celulares.

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

Como ejemplo se menciona tensioactivo de óxido de propileno/óxido de etileno iniciado por butanol. Alternativamente, el tensioactivo puede comprender también un aducto de triglicérido alcoxilado o un derivado etoxilado de un éster de sorbitano. El agente expansor puede ser un hidrocarburo alifático C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub>, hidrocarburo cicloalifático C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub> o una combinación de los mismos. Como ejemplo se mencionan pentanos.

En los ejemplos mencionados no se da a conocer, sin embargo, ninguna composición de polioliol en la que se encuentra el agente expansor en forma de una microemulsión mediante la elección del tensioactivo.

En el documento US 2005/0131090 A1 se tratan entre otras cosas tensioactivos de siloxano especiales. Se da a conocer en este caso un procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano mediante la reacción de un poliisocianato y un polioliol en presencia de un catalizador de uretanización, de un agente expansor, opcionalmente agua y de un tensioactivo de silicona. Los agentes expansores usados son hidrocarburos C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub> o sus mezclas. Los agentes expansores tienen un peso molecular promedio de  $\leq 72$  g/mol y un punto de ebullición en el intervalo de 27,8 °C a 50 °C. El tensioactivo de silicona comprende un copolímero de poliéter-polisiloxano que se representa mediante la siguiente fórmula general:  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_x\text{-(Si(CH}_3\text{)(R)O)}_y\text{-Si(CH}_3)_3$ , en la que vale:

25  $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{-O-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_a\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_b\text{-R''}$  y en la que R'' representa H,  $(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$  o  $\text{C(O)CH}_3$ . Además vale:  $x+y+2$  es 60-130,  $x/y$  es 5-14 y  $z$  es 0-4. El peso molecular total del tensioactivo, basado en la fórmula anterior, es 7000-30.000 g/mol. La proporción en peso del siloxano en el tensioactivo asciende al 32-70 % en peso, el peso molecular promedio BMW (*blend average molecular weight*, peso molecular promedio de combinación) de la proporción de poliéter es de 450-1000 g/mol y el contenido de óxido de etileno, expresado en % en mol, en la proporción de poliéter asciende al 70-100 % en mol. Sin embargo, esta publicación no se refiere a microemulsiones o agentes expansores en estado supercrítico. Más bien se usa el tensioactivo de siloxano como agente estabilizador de célula.

El documento GB 2 365 013 A da a conocer glicoles de silicona modificados con óxido de alquileo para composiciones de poliésterpolioliol estables. Una composición de poliésterpolioliol comprende un poliésterpolioliol iniciado con anhídrido del ácido ftálico, un agente expansor de hidrocarburo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> y un agente de compatibilización de glicol de silicona modificado con alquileo con un valor HLB de aproximadamente 5 a aproximadamente 8. El agente expansor puede disolverse en la composición de polioliol, de manera que se reduce el riesgo unido con tales agentes expansores en la fabricación de artículos de espuma dura polimérica. Se preparan espumas duras con buena estabilidad dimensional y propiedades de aislamiento mejoradas. Igualmente se da a conocer un agente de compatibilización de glicol de silicona modificado con isocianato.

En esta solicitud de patente se indica que en algunos casos un determinado agente expansor forma con el polioliol y otros componentes una microemulsión. Sin embargo no se da a conocer si según esto imperan condiciones supercríticas para el agente expansor. Más bien se refiere la indicación a microemulsiones en la prueba para determinar la estabilidad de almacenamiento de las composiciones de polioliol. En esta prueba se mezclan la composición de polioliol y el agente expansor en un vaso con tapa, se agitan y se almacenan durante cinco días a temperatura ambiente. Si no se produce ninguna separación de fases, el agente expansor se considera disuelto en la composición de polioliol y la composición se considera estable en almacenamiento. Una conservación en un vaso con tapa a temperatura ambiente no indica, sin embargo, ninguna condición con la que un hidrocarburo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> se encuentra en estado supercrítico.

Además se menciona en esta solicitud de patente que en la fabricación de las espumas pueden introducirse las sustancias de partida a una temperatura de 15 °C a 90 °C, preferentemente de 20 °C a 35 °C en un molde abierto o cerrado. A este respecto puede imperar una presión por encima de la presión atmosférica. El mezclado del isocianato con la composición de polioliol, que contiene el agente expansor disuelto, puede realizarse mediante agitación o con alta presión mediante inyección. La temperatura del molde puede ascender a de 20 °C a 110 °C, preferentemente de 30 °C a 60 °C y particularmente de 45 °C a 50 °C. Tampoco en este caso se encuentran indicaciones sobre que imperan condiciones supercríticas para el agente expansor.

La distensión repentina de mezclas de reacción que contienen CO<sub>2</sub> se describe en el documento WO 2001/98389 A1. Esta solicitud de patente se refiere a un procedimiento para la fabricación de espuma en bloque de poliuretano,

5 en el que se distensa una mezcla reactiva de poliuretano que contiene dióxido de carbono de repente desde una presión por encima de la presión de la disolución de equilibrio del dióxido de carbono hasta presión normal. La mezcla reactiva de poliuretano líquida se espuma con la liberación del dióxido de carbono disuelto, la mezcla espumada se aplica sobre un sustrato y a continuación se endurece para dar espuma en bloque. El dióxido de carbono se disuelve completamente en primer lugar con una presión que se encuentra esencialmente por encima de la presión de disolución de equilibrio en la mezcla de reactiva o al menos uno de los componentes polioli e isocianato. A continuación se reduce la presión hasta una presión próxima a la presión de disolución de equilibrio, quedándose por debajo mientras tanto la presión de disolución de equilibrio con la liberación de cantidades bajas del dióxido de carbono con la formación de una microdispersión de burbujas, mezclándose eventualmente los componentes y realizándose la reducción de presión repentina hasta presión normal antes de que se disuelva de nuevo completamente el dióxido de carbono liberado. Sin embargo no se encuentran en este caso indicaciones sobre espumas nanocelulares o condiciones supercríticas para el agente expansor.

15 Una espuma con una distribución de tamaño de célula multimodal (espuma multimodal) ofrece ventajas de eficacia, tales como por ejemplo mayor dureza y capacidad de aislamiento mejorada, con respecto a una espuma convencional de la misma composición polimérica, que sin embargo tiene una distribución de tamaño de célula generalmente uniforme. Una espuma con una distribución de tamaño de célula bimodal (espuma bimodal) es un tipo de espuma multimodal.

20 Los procedimientos descritos en el pasado para la fabricación de espumas multimodales expanden una composición polimérica que puede espumarse que contiene agua. El agua tiende a generar ácido corrosivo cuando reacciona con agentes ignífugos halogenados. El ácido corrosivo es indeseable dado que puede corroer los aparatos del procedimiento. Un procedimiento para fabricar una espuma multimodal que no necesita agua y necesita preferentemente un agente expansor ecológico se describe en el documento WO 2002/034823 A1.

25 Esta solicitud de patente se refiere a un procedimiento para fabricar una espuma polimérica termoplástica multimodal que comprende las siguientes etapas sucesivas: (a) dispersar un estabilizador de agente expansor y un agente expansor en una resina polimérica termoplástica plastificada en caliente a una presión inicial para formar una composición que puede espumarse y (b) expandir la composición polimérica que puede espumarse esencialmente en ausencia de agua y a una presión que es más baja que esta presión inicial para producir una espuma termoplástica multimodal.

30 Sin embargo de esto es desventajoso que pueden tratarse sólo termoplásticos que pueden plastificarse en caliente. Este procedimiento excluye por ejemplo polímeros de poliuretano duroplásticos. Sin embargo serían deseables procedimientos para la fabricación de espumas de poliuretano con distribución de tamaño de célula particularmente bimodal usando agentes expansores supercríticos para obtener tamaños de célula pequeños.

Por tanto, según la invención se propone un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano, que comprende las etapas:

- 35 - proporcionar una mezcla en un cabezal mezclador, comprendiendo la mezcla:
- A) un componente reactivo frente a isocianatos;
  - B) un componente de tensioactivo;
  - C) un componente de agente expansor seleccionado del grupo que comprende alcanos  $C_1$  a  $C_6$  lineales, ramificados o cíclicos, fluoroalcanos  $C_1$  a  $C_6$  lineales, ramificados o cíclicos,  $N_2$ ,  $O_2$ , argón y/o  $CO_2$ , encontrándose el componente de agente expansor C) en estado supercrítico o próximo a crítico;
  - D) un componente de poliisocianato;
- descargar la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) del cabezal mezclador, reduciéndose en la descarga de la mezcla la presión imperante en la mezcla hasta presión atmosférica.

45 Mediante el procedimiento según la invención pueden obtenerse espumas de poliuretano con tamaños de poro muy pequeños y también espumas con distribución de tamaño de célula bimodal. Por ejemplo, un máximo de la distribución de tamaño de célula puede encontrarse en el intervalo de  $\geq 10$  nm a  $\leq 500$  nm y otro máximo de la distribución de tamaño de célula en el intervalo de  $\geq 1$   $\mu$ m a  $\leq 500$   $\mu$ m.

50 En el procedimiento se usa agente expansor supercrítico o próximo a crítico. En el contexto de la presente invención existen condiciones próximas a críticas entonces cuando se cumple la siguiente condición:  $(T_c - T)/T \leq 0,4$  y/o  $(p_c - p)/p \leq 0,4$ . A este respecto significan T la temperatura que impera en el procedimiento,  $T_c$  la temperatura crítica del agente expansor o de la mezcla de agentes expansores, p la presión que impera en el procedimiento y  $p_c$  la presión crítica para el agente expansor o mezclas de agentes expansores. Preferentemente existen condiciones próximas a críticas cuando es válido:  $(T_c - T)/T \leq 0,3$  y/o  $(p_c - p)/p \leq 0,3$  y de manera especialmente preferente  $(T_c - T)/T \leq 0,2$  y/o  $(p_c - p)/p \leq 0,2$ . Sin querer estar fijado a ninguna teoría, se asume que mediante la elección de componentes de tensioactivo adecuados se forman emulsiones o microemulsiones del agente expansor supercrítico

o próximo a crítico en la fase con componentes reactivos frente a isocianatos.

La mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) puede obtenerse por ejemplo disponiendo en un cabezal mezclador de alta presión en condiciones supercríticas o próximas a críticas para el agente expansor todos los componentes excepto el componente de poliisocianato y entonces se mezclan con el poliisocianato D).

5 Al descargar la mezcla del cabezal mezclador se reduce la presión imperante en la mezcla hasta presión atmosférica. Por presión atmosférica ha de entenderse a este respecto particularmente una presión de  $\geq 9$  kPa a  $\leq 110$  kPa. A este respecto se transfiere el agente expansor al estado subcrítico y preferentemente al estado gaseoso. Por ejemplo, la mezcla de reacción del cabezal mezclador puede introducirse fácilmente en un molde abierto o puede usarse continuamente para la fabricación de placas, tal como por ejemplo mediante instalaciones de espuma libre o instalaciones de doble transporte.

10 Una espuma con una distribución de tamaño de célula bimodal en el sentido de la presente invención existe entonces cuando una gráfica de la superficie transversal representativa frente al tamaño de célula presenta dos máximos. Una "superficie transversal representativa" es un producto de una pluralidad de células de un tamaño dado y de la superficie transversal de las células. Una superficie transversal representativa corresponde a cuántas superficies del registro por microscopio electrónico de barrido tienen células de un tamaño dado. El tamaño de célula se refiere al diámetro de célula y los dos términos pueden intercambiarse en el presente documento.

15 Se usa un registro de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una sección transversal de una espuma para recopilar datos del diámetro de célula y de la superficie transversal representativa para la espuma. El registro SEM debería presentar un aumento suficiente para representar una distribución representativa de los tamaños de célula en la espuma. Se mide el diámetro de célula para cada célula en el registro SEM. Los fallos, tales como por ejemplo "orificios de burbuja", no se consideran como células. Los orificios de burbuja son cavidades que están definidas dentro de una espuma que atraviesan varias paredes de célula y uniones de célula y que presentan una pluralidad de fragmentos de pared de célula y unión de célula que permanecen en la misma. Una pared de célula es una película polimérica entre dos células. Una unión de célula es un dominio polimérico en el que se encuentran tres o más células.

20 Se calcula la superficie transversal para cada célula mediante el registro de una sección transversal circular. Por tanto se estima un diámetro aproximado para secciones transversales de célula no circulares que genera una superficie transversal aproximada (por ejemplo se usa para células en forma de óvalo un diámetro en el centro entre el diámetro más grande y el más pequeño). Usando los diámetros de célula se calcula una superficie transversal para cada célula suponiendo que cada célula tiene una sección transversal circular (superficie transversal =  $1/2 \cdot \pi \cdot (\text{diámetro}/2)^2$ ).

25 Un programa cómodo para medir diámetros de célula y calcular superficies transversales de un registro rasterizado digital es el Public Domain NIH Image Software de United States National Institutes of Health (NIH) (que puede obtenerse en internet en <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>). La superficie transversal representativa se calcula multiplicando la superficie transversal para una célula de un tamaño dado por el número de células de este tamaño en un registro SEM. Los tamaños de célula se miden en nm o  $\mu\text{m}$  y se redondean a dos posiciones.

30 Se construye, para determinar la distribución de tamaño de célula, una gráfica con el tamaño de célula en el eje X y la superficie representativa en el eje Y. Las células que presentan un pico ("pico pequeño") que corresponde al (a los) tamaño(s) de célula más pequeño(s) son "células pequeñas". Las células que presentan un pico ("pico grande") que corresponde al (a los) tamaño(s) de célula más grande(s) son "células grandes". Las "células medianas" presentan "picos medianos" entre un pico pequeño y un pico grande. De manera similar, cuando se solapan un pico pequeño y un pico grande parcialmente, las células que presentan la región solapante son células medianas. Las células medianas pueden presentar propiedades que son similares a las de las células grandes, células pequeñas, o propiedades de cualquiera combinación de células grandes y pequeñas.

35 Un "pico" es un punto en una gráfica que presenta al menos un punto que tiene de manera progresiva a lo largo del eje X de la gráfica un valor del eje Y más bajo tanto delante como detrás, antes de que esté presente un punto con un valor del eje Y superior. Un pico puede contener más de un punto con valores del eje Y iguales (una meseta), siempre que el punto en ambos lados de la meseta (de manera progresiva a lo largo del eje X de la gráfica) presente un valor del eje Y más bajo que los puntos que constituyen la meseta.

40 Las presiones adecuadas para la realización del procedimiento según la invención pueden encontrarse por ejemplo en el intervalo de  $\geq 4.000$  kPa a  $\leq 30.000$  kPa. Las temperaturas adecuadas son por ejemplo de  $\geq 10$  °C a  $\leq 80$  °C y preferentemente de  $\geq 25$  °C a  $\leq 60$  °C. Se prefieren particularmente presiones y temperaturas por encima del punto crítico de CO<sub>2</sub>, o sea  $\geq 7.370$  kPa y  $\geq 31$  °C.

45 Los componentes reactivos frente a isocianatos A) adecuados son particularmente polioles, poliaminas, poliaminoalcoholes y politioles.

- Los ejemplos de poliaminas son etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano, dietilmetilbencenodiamina (DETDA), 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilmetanos (MOCA), dimetiletildiamina, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexilmetano y 4,4'-diamino-3,5'-dietil-3',5'-diisopropildiclohexilmetano. Además son adecuados poliaminas poliméricas tales como polioxialquilenamias.
- Los ejemplos de aminoalcoholes son N-aminoetilanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y dietanolamina.
- Los ejemplos de politioles son di(2-mercaptoetil)éter, tetrakistioglicolato de pentaeritritol, tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol y 1,2-bis((2-mercaptoetil)tio)-3-mercaptoopropano.
- Los polioles que pueden usarse según la invención pueden presentar por ejemplo un peso molecular numérico medio  $M_n$  de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 8000$  g/mol, preferentemente de  $\geq 90$  g/mol a  $\leq 5000$  g/mol y más preferentemente de  $\geq 92$  g/mol a  $\leq 1000$  g/mol. El índice de OH del componente A) indica en caso de un poliol añadido individualmente su índice de OH. En caso de mezclas se indica el índice de OH promedio. Este valor puede determinarse por medio de la norma DIN 53240. La funcionalidad OH promedio de los polioles mencionados es por ejemplo  $\geq 2$ , por ejemplo en un intervalo de  $\geq 2$  a  $\leq 6$ , preferentemente de  $\geq 2,1$  a  $\leq 4$  y más preferentemente de  $\geq 2,2$  a  $\leq 3$ .
- Los poliéterpolioles que pueden usarse según la invención son por ejemplo politetrametilenglicolpoliéteres, tales como los que pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica.
- Los poliéterpolioles igualmente adecuados son productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y/o epiclohidrinas a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales.
- Las moléculas iniciadoras adecuadas son por ejemplo agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluenodiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol así como ésteres de bajo peso molecular que presentan grupos hidroxilo del tipo polioles con ácidos dicarboxílicos.
- Los poliésterpolioles que pueden usarse según la invención son entre otros policondensados de di- así como adicionalmente tri- y tetraoles y ácidos di- así como adicionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hiroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes de bajo peso molecular para preparar los poliésteres.
- Los ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o éster neopentilglicólico del ácido hidroxipivalico. Además pueden usarse también polioles tales como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.
- Como ácidos policarboxílicos pueden usarse por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido succínico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido dodecanoico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido cítrico o ácido trimelítico. Como fuentes de ácido pueden usarse también los correspondientes anhídridos.
- Siempre que la funcionalidad promedio del poliol que va a esterificarse sea  $\geq 2$ , pueden usarse adicionalmente también ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico conjuntamente.
- Los ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden usarse conjuntamente como participante de la reacción en la preparación de un poliésterpoliol con grupos hidroxilo terminales, son por ejemplo ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas adecuadas son entre otras caprolactona, butirolactona y homólogas.
- Los policarbonatopolioles que pueden usarse según la invención son policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo policarbonatodioles. Éstos pueden obtenerse mediante la reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente dioles, o mediante la copolimerización de óxidos de alquileo, tales como por ejemplo óxido de propileno, con  $\text{CO}_2$ .
- Los ejemplos de dioles de este tipo son etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.

En lugar de o adicionalmente a policarbonatodíoles puros pueden usarse también poliéter-policarbonatodíoles.

Los poliéter-ésterpolíoles que pueden usarse según la invención son aquellos compuestos que contienen grupos éter, grupos éster y grupos OH. Los ácidos dicarboxílicos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono son adecuados para preparar poliéter-ésterpolíoles, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con  $\geq 4$  a  $\leq 6$  átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos aromáticos que se usan individualmente o en mezcla. A modo de ejemplo se mencionan ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ftálico, ácido pimélico y ácido sebácico así como particularmente ácido glutárico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adipico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isotereftálico. Como derivados de estos ácidos pueden usarse por ejemplo sus anhídridos así como sus ésteres y semiésteres con alcoholes de bajo peso molecular, monofuncionales con  $\geq 1$  a  $\leq 4$  átomos de carbono.

Como componente adicional para preparar los poliéter-ésterpolíoles se usan poliéterpolíoles que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras tales como alcoholes polihidroxílicos. Las moléculas iniciadoras son al menos difuncionales, sin embargo pueden contener eventualmente también proporciones de moléculas iniciadoras de funcionalidad superior particularmente trifuncionales.

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

Además de los díoles pueden usarse conjuntamente también políoles con funcionalidades promediadas en número de  $> 2$  a  $\leq 8$ , o de  $\geq 3$  a  $\leq 4$ , por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerina, sorbitano y pentaeritritol así como poli(óxido de etileno)políoles iniciados en tríoles o tetraoles con pesos moleculares promedios de preferentemente  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 400$  g/mol o de  $\geq 92$  g/mol a  $\leq 200$  g/mol.

Los poliéter-ésterpolíoles pueden prepararse también mediante la alcoxilación de productos de reacción que se obtienen mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos orgánicos y díoles. Como derivados de estos ácidos pueden usarse por ejemplo sus anhídridos, tales como por ejemplo anhídrido del ácido ftálico.

Los poliacrilatopolíoles pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros olefínicamente insaturados que presentan grupos hidroxílicos o mediante copolimerización por radicales de monómeros olefínicamente insaturados que presentan grupos hidroxílicos con eventualmente otros monómeros olefínicamente insaturados. Ejemplos de ello son acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilnitrilo y/o metacrilonitrilo. Monómeros olefínicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son particularmente acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido acrílico así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Los grupos hidroxilo terminales pueden encontrarse también en forma protegida. Iniciadores de radicales adecuados son aquéllos del grupo de los compuestos azoicos, tales como por ejemplo azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de los peróxidos, tales como por ejemplo peróxido de di-terc-butilo.

Los tensioactivos adecuados para el procedimiento según la invención no están sujetos a restricciones, en principio, con respecto a su elección. De manera favorable, los tensioactivos permiten al agente expansor formar emulsiones o microemulsiones en la fase reactiva frente a isocianatos. Los tensioactivos son por ejemplo alcoholes alcoxilados tales como éteres de alcoholes lineales o ramificados con  $\geq 6$  a  $\leq 30$  átomos de carbono con polialquilenglicoles con  $\geq 5$  a  $\leq 100$  unidades de óxido de alquileno, alquilfenoles alcoxilados, ácidos grasos alcoxilados, ésteres de ácidos grasos, polialquilenaminas, sulfatos de alquilo, fosfatidilinositoles, tensioactivos fluorados, tensioactivos que comprenden grupos polisiloxano y/o sulfosuccinato de bis(2-etil-1-hexilo). Los tensioactivos fluorados pueden estar perfluorados o parcialmente fluorados. Ejemplos de ello son ácidos carboxílicos o alcoholes etoxilados parcialmente fluorados.

Preferentemente, el componente de tensioactivo B) comprende un poli(óxido de alquileno)-poliéter terminado con siloxano. Estos tensioactivos pueden estar estructurados de manera lineal o ramificada. Un tensioactivo que va a usarse según la invención de este tipo puede obtenerse, por ejemplo, mediante la hidrosililación de un compuesto insaturado con un polisiloxano que tiene grupos Si-H. El compuesto insaturado puede ser entre otros el producto de reacción de alcohol alílico con óxido de etileno u óxido de propileno.

Por ejemplo, el tensioactivo puede obtenerse también mediante la reacción de poliéteralcoholes con un polisiloxano que tiene grupos Si-Cl. En el poliéter, todos los grupos terminales pueden estar terminados con siloxano. También es posible que existan grupos terminales mixtos, por tanto que existan grupos terminales de siloxano y grupos terminales OH o grupos terminales OH funcionalizados mediante reacción tales como grupos metoxilo. El extremo

terminal de siloxano puede ser un grupo monosiloxano  $R_3Si-O-$  o un grupo oligo o polisiloxano  $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$  con por ejemplo  $n \geq 1$  a  $\leq 100$ . En caso de tensioactivos ramificados, el extremo terminal de siloxano puede estar estructurado también según  $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$  con por ejemplo  $m \geq 0$  a  $\leq 10$  o como polímero peine según  $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$  con  $m+n \geq 0$  a  $\leq 250$ . Preferentemente, en los casos mencionados el resto R es un grupo alquilo, particularmente un grupo metilo. El grupo [AO] representa un resto poli(óxido de alquileo), preferentemente poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de propileno). El grupo [AO] puede unirse también al siloxano a través de un grupo de unión tal como por ejemplo  $C_3H_6$ .

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

La proporción del agente expansor en la mezcla de reacción que comprende componentes A), B) y C), pero sin D), puede ascender por ejemplo a de  $\geq 5\%$  en peso a  $\leq 60\%$  en peso. La proporción del agente expansor en la mezcla de reacción que comprende componentes A), B), C) y D) puede ascender por ejemplo a de  $\geq 3\%$  en peso a  $\leq 60\%$  en peso, preferentemente de  $\geq 4\%$  en peso a  $\leq 40\%$  en peso y de manera especialmente preferente de  $\geq 5\%$  en peso a  $\leq 30\%$  en peso.

El componente D) es un poliisocianato, o sea un isocianato con una funcionalidad NCO de  $\geq 2$ . Consecuentemente existe ahora una mezcla de reacción que puede reaccionar para dar espumas de poliuretano o sin embargo también espumas de poliisocianurato. Esta mezcla de reacción puede producirse directamente en un cabezal mezclador.

Los ejemplos de tales poliisocianatos adecuados son 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros o sus mezclas de cualquier contenido isomérico, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) y/u homólogos superiores (MDI polimérico), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisindiisocianatos) con grupos alquilo  $C_1$  a  $C_6$ . A este respecto se prefiere un isocianato de la serie de difenilmetandiisocianato.

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente pueden usarse de manera conjunta proporcionalmente también diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, carbodiimida, uretonimina, alofanato, biuret, amida, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula tal como por ejemplo 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (nonantriisocianato) o trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato.

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

Lógicamente pueden usarse en la fabricación de la espuma de poliuretano aún otros coadyuvantes y aditivos habituales tales como catalizadores, agentes ignífugos, agentes disociadores, cargas y similares.

El número de grupos NCO en el componente de poliisocianato D) y el número de grupos reactivos frente a isocianatos del componente A) pueden estar juntos por ejemplo en una proporción en número de  $\geq 50:100$  a  $\leq 500:100$ . Esta magnitud puede encontrarse también en un intervalo de  $\geq 160:100$  a  $\leq 330:100$  o sin embargo también de  $\geq 80:100$  a  $\leq 140:100$ .

En una forma de realización del procedimiento según la invención impera tras el mezclado de los componentes A), B), C) y D) una presión de  $\geq 4.000$  kPa a  $\leq 15.000$  kPa. Este estado puede imperar particularmente en un cabezal mezclador y tras un cabezal mezclador. La presión puede ascender también a de  $\geq 8.000$  kPa a  $\leq 12.000$  kPa. En caso de tales presiones pueden mantenerse condiciones supercríticas o próximas a críticas para el agente expansor usado.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención están dispuestos en el cabezal mezclador medios para aumentar la resistencia al flujo en la descarga de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D). Tales medios pueden ser por ejemplo rejillas, rejillas de hendidura y/o tamices observados en dirección del flujo, dispuestos tras una cámara mezcladora del cabezal mezclador. Mediante el aumento de la resistencia al flujo puede verse influida de manera dirigida la presión que presenta la mezcla de reacción antes de la descarga del cabezal mezclador. La presión así ajustada puede ser más baja que la presión en caso de mezclado de los componentes de

la mezcla de reacción. De esta manera puede ejercerse una influencia sobre la formación y la expansión de burbujas o gotas de agente expansor. Tales medios se describen por ejemplo en el documento WO 2001/98389 A1.

5 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el componente A) comprende un poliésterpoliol con un índice de hidroxilo de  $\geq 200$  mg de KOH/g a  $\leq 600$  mg de KOH/g y un polioliol de cadena corta con un índice de hidroxilo de  $\geq 800$  mg de KOH/g. Pueden obtenerse poliésterpolioliol adecuados entre otros productos con el nombre comercial Desmophen<sup>®</sup> VP.PU 1431 de la empresa Bayer Materialscience AG. El índice de OH del poliésterpoliol puede ascender también a  $\geq 290$  mg de KOH/g a  $\leq 320$  mg de KOH/g. Los poliolioliol de cadena corta son poliolioliol particularmente con  $\geq 2$  a  $\leq 6$  átomos de C. Se prefiere glicerina. Ésta tiene un índice de OH de 1827 mg de KOH/g. Mediante la adición del polioliol de cadena corta puede aumentarse favorablemente la polaridad de la fase de polioliol.

10 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el componente de tensioactivo B) comprende un poli(óxido de etileno)-poliéter con grupos terminales oligodimetilsiloxano, siendo el número de las unidades de dimetilsiloxano  $\leq 5$ . Un poliéter de este tipo puede representarse por ejemplo mediante la fórmula idealizada  $R'O-[CH_2CH_2O]_o-X-SiR(O-SiR_2)_pR$  con  $R = CH_3$  y  $R' = H, CH_3$  o  $COCH_3$ . A este respecto X puede ser un grupo de unión opcional tal como alquilo- $\alpha$  o  $\omega$ -diilo, o es de  $\geq 1$  a  $\leq 100$ , preferentemente de  $\geq 5$  a  $\leq 30$  y más preferentemente de  $\geq 10$  a  $\leq 20$  y p es  $\leq 2$ . El grupo X puede ser por ejemplo  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ . Un tensioactivo preferido es 3-(polioxietileno)propilheptametiltrisiloxano. Éste puede obtenerse comercialmente de la empresa Dow Corning con el nombre comercial Q2-5211<sup>®</sup>.

20 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el componente de tensioactivo B) presenta un valor HLB de  $\geq 10$  a  $\leq 18$ . Esta magnitud puede encontrarse también en un intervalo de  $\geq 11$  a  $\leq 16$  o en un intervalo de  $\geq 12$  a  $\leq 14$ . El valor HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) describe la proporción hidrófila y lipófila de tensioactivos principalmente no iónicos. El valor HLB para tensioactivos no iónicos puede calcularse de la siguiente manera:  $HLB = 20 \cdot (1 - M_h/M)$ , siendo  $M_h$  la masa molar de la proporción hidrófoba de una molécula y M la masa molar de toda la molécula.

25 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el componente de tensioactivo B) se encuentra unido covalentemente a un compuesto reactivo frente a isocianatos o a un poliisocianato. Preferentemente se realiza la unión a través de un grupo OH libre del tensioactivo. Una unión covalente a un polioliol puede realizarse por ejemplo en caso de un poliésterpoliol mediante una reacción de esterificación con un grupo terminal ácido del polioliol. La unión a un poliisocianato se realiza mediante la reacción de un grupo NCO con un grupo OH libre del tensioactivo. Mediante la unión covalente del tensioactivo a un componente de la matriz de poliuretano se inmoviliza éste de modo que puede impedirse una salida de la espuma de poliuretano obtenida.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el componente de poliisocianato D) comprende difenilmetan-4,4'-diisocianato monomérico y/o polimérico. Un poliisocianato de este tipo puede obtenerse con el nombre comercial Desmodur<sup>®</sup> 44V70L como una mezcla de difenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de funcionalidad superior de la empresa Bayer MaterialScience.

35 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la mezcla que comprende los componentes A), B) y C) asciende la proporción en peso relativa  $\gamma$  del componente de tensioactivo B) en la composición total a de  $\geq 0,05$  a  $\leq 0,3$ . Esta mezcla puede comprender aún otros coadyuvantes y aditivos habituales. La expresión "mezcla que comprende A), B) y C)" ha de entenderse como la formulación acabada antes de la adición del poliisocianato. Preferentemente, la mezcla presenta además una temperatura de  $\geq 20$  °C a  $\leq 80$  °C. Con estas condiciones pueden esperarse, en caso de uso de tensioactivo lo más reducido posible, microemulsiones del agente expansor en la fase de polioliol. El valor  $\gamma$  puede ascender también a de  $\geq 0,10$  a  $\leq 0,26$  o también de  $\geq 0,15$  a  $\leq 0,20$ . La temperatura puede encontrarse entre  $\geq 20$  °C y  $\leq 80$  °C.

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

- 45 A) de  $\geq 25$  % en peso a  $\leq 35$  % en peso  
 B) de  $\geq 4$  % en peso a  $\leq 15$  % en peso  
 C) de  $\geq 5$  % en peso a  $\leq 40$  % en peso  
 D) de  $\geq 30$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso.

50 A este respecto se añaden las indicaciones en % en peso con respecto a  $\leq 100$  % en peso. Las cantidades preferidas de los componentes son:

- A) de  $\geq 29$  % en peso a  $\leq 31$  % en peso  
 B) de  $\geq 8$  % en peso a  $\leq 12$  % en peso  
 C) de  $\geq 8$  % en peso a  $\leq 20$  % en peso  
 D) de  $\geq 40$  % en peso a  $\leq 50$  % en peso.

55

Otro objeto de la presente invención es una espuma de poliuretano que puede obtenerse mediante un procedimiento según la invención. Para detalles del procedimiento se remite a las realizaciones anteriores. La espuma según la invención puede presentar por ejemplo una densidad aparente según la norma DIN EN 1602 de  $\geq 10 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 300 \text{ kg/m}^3$  y preferentemente de  $\geq 20 \text{ kg/m}^3$  a  $\leq 100 \text{ kg/m}^3$ . Usos preferidos para la espuma según la invención se encuentran en el aislamiento térmico.

En una forma de realización de la espuma de poliuretano según la invención se encuentra ésta como espuma con un diámetro de poro promedio de  $\geq 10 \text{ nm}$  a  $\leq 10000 \text{ nm}$ . El diámetro de poro puede ascender también a de  $\geq 20 \text{ nm}$  a  $\leq 1000 \text{ nm}$  y de  $\geq 40 \text{ nm}$  a  $\leq 800 \text{ nm}$ . Preferentemente se determina el diámetro de poro por medio de microscopía electrónica y medición de los poros. Procedimientos alternativos son la determinación mediante intrusión de mercurio (norma DIN 66133) y adsorción de nitrógeno (norma DIN 66134).

En otra forma de realización de la espuma de poliuretano según la invención, ésta presenta una distribución de tamaño de célula bimodal, un máximo de la distribución de tamaño de célula se encuentra en el intervalo de  $\geq 10 \text{ nm}$  a  $\leq 500 \text{ nm}$  y otro máximo de la distribución de tamaño de célula se encuentra en el intervalo de  $\geq 1 \mu\text{m}$  a  $\leq 500 \mu\text{m}$ . Preferentemente, los máximos se encuentran en el intervalo de  $\geq 20 \text{ nm}$  a  $\leq 200 \text{ nm}$  o de  $\geq 10 \mu\text{m}$  a  $\leq 200 \mu\text{m}$  y más preferentemente en el intervalo de  $\geq 30 \text{ nm}$  a  $\leq 100 \text{ nm}$  o de  $\geq 20 \mu\text{m}$  a  $\leq 100 \mu\text{m}$ .

En otra forma de realización de la espuma de poliuretano según la invención, ésta presenta una densidad de poro de  $\geq 10^9 \text{ poros/cm}^3$  a  $\leq 10^{18} \text{ poros/cm}^3$ . La densidad de poro se calcula por extrapolación tal como ya se describió por medio de microscopía electrónica del número de poros por unidad de superficie al volumen. La densidad puede encontrarse también en un intervalo de  $\geq 10^{12} \text{ poros/cm}^3$  a  $\leq 10^{17} \text{ poros/cm}^3$  y preferentemente de  $\geq 10^{14} \text{ poros/cm}^3$  a  $\leq 10^{16} \text{ poros/cm}^3$ .

En otra forma de realización de la espuma de poliuretano según la invención, ésta presenta una conductividad térmica de  $\geq 6 \text{ mW/m K}$  a  $\leq 30 \text{ mW/m K}$ . Ésta puede determinarse por medio de la norma DIN 52616 y también se encuentra en un intervalo de  $\geq 8 \text{ mW/m K}$  a  $\leq 25 \text{ mW/m K}$  y preferentemente de  $\geq 10 \text{ mW/m K}$  a  $\leq 20 \text{ mW/m K}$ . Preferentemente, en caso de esta espuma se trata de una espuma hinchada puramente con  $\text{CO}_2$ . Con otras palabras, el componente de agente expansor usado para preparar esta espuma es exclusivamente  $\text{CO}_2$ .

La presente invención se explica adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos en relación con las figuras. Muestran:

la figura 1 una aplicación de la temperatura T frente al contenido de tensioactivo  $\gamma$  para el sistema caracterizado en el ejemplo 1

la figura 2 una aplicación de la temperatura T frente al contenido de tensioactivo  $\gamma$  para el sistema caracterizado en el ejemplo 2

las figuras 3 y 4 registros de microscopía electrónica de barrido de la espuma obtenida en el ejemplo 3

En los ejemplos y las figuras, el valor  $\alpha$  indica la proporción en peso relativa del agente expansor, o sea la fase no polar en la mezcla de polioli/agente expansor. El valor  $\Psi$  designa las fracciones másicas de los componentes individuales en la fase polar. El valor  $\gamma$  designa la proporción en peso relativa del componente de tensioactivo en la composición total. En las figuras el número de referencia 1 significa una zona de una sola fase en la que se producen microemulsiones, 2 significa una zona de dos fases en la que el tensioactivo está disuelto en la fase polar y 2 una zona de dos fases en la que el tensioactivo está disuelto en la fase polar.

Los ejemplos individuales se refieren respectivamente a determinados sistemas de polioli/agente expansor/tensioactivo. Dentro de los ejemplos se caracterizaron en más detalle distintas formulaciones con distintas proporciones  $\alpha$  del agente expansor. En caso de proporciones  $\alpha$  constantes respectivamente se modificó la proporción  $\gamma$  del componente de tensioactivo. La misma composición del componente de tensioactivo se mantuvo constante en los respectivos ejemplos. La temperatura del sistema se anotó y se extrapolaron líneas de unión entre los puntos de medición para determinar los límites entre las zonas de una sola fase, de dos fase y de tres fases. De esta manera se obtuvo un diagrama que es igual a un diagrama de Kahlweit-Fisch (M. Kahlweit, R. Strey, *Angewandte Chemie International Edition*, volumen 28(8), página 654 (1985)). De interés especial para la caracterización del sistema es el punto de intersección de las líneas de unión. En caso de posición conocida del punto de intersección en el sistema de coordenadas de  $\gamma$  y T puede esperarse una microemulsión en caso de una proporción de tensioactivo  $\gamma$  levemente mayor.

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

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

T CPP: fosfato de tris(2-cloroisopropilo)

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

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

5 Desmodur® 44V70L: mezcla de difenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI) con isómeros y homólogos de funcionalidad superior de la empresa Bayer MaterialScience AG

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

### Ejemplo 1

10 En este ejemplo se usó para el componente de tensioactivo Q2-5211®. Como agente expansor se usó CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>). El componente de polioliol era una mezcla de 80 partes en peso de Desmophen® VP.PU 1431, 15 partes en peso de glicerina y 15 partes en peso de TCPP. Esto corresponde a fracciones másicas de  $\Psi_{VP.PU\ 1431} = 0,728$ ,  $\Psi_{glicerina} = 0,136$  y  $\Psi_{TCPP} = 0,136$ . Se aplicaron formulaciones con  $\alpha = 0,15$  y  $\alpha = 0,30$ . La presión en este ejemplo ascendió a 22.000 kPa. Los resultados están reproducidos en la figura 1. En el punto de intersección de las

15 líneas de unión en el diagrama de fases se determinaron los siguientes parámetros:

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

### Ejemplo 2

20 En este caso se usó el mismo sistema que en el ejemplo 1, o sea Q2-5211®, CO<sub>2</sub> supercrítico y como componente de polioliol una mezcla de 80 partes en peso de Desmophen® VP.PU 1431, 15 partes en peso de glicerina y 15 partes en peso de TCPP. Esto corresponde de nuevo a fracciones másicas de  $\Psi_{VP.PU\ 1431} = 0,728$ ,  $\Psi_{glicerina} = 0,136$  y  $\Psi_{TCPP} = 0,136$ . En caso de un valor  $\alpha$  de 0,15 se varió la presión. Los resultados están reproducidos en la figura 2. A partir de este ejemplo puede deducirse el conocimiento de que puede ajustarse la posición de la zona de microemulsión mediante modificación de la presión. En el punto de intersección de las líneas de unión en el diagrama de fases se determinaron los siguientes parámetros:

Presión	Valor $\gamma$	Temperatura en el punto de intersección
26.000 kPa	0,22	48 °C
22.000 kPa	0,23	48 °C
18.000 kPa	0,23	48 °C
14.000 kPa	0,25	48 °C
10.000 kPa	0,25	48 °C
8.000 kPa	0,26	48 °C

25

### Ejemplo 3

30 Una microemulsión se transformó en una espuma de poliuretano. A este respecto se mezcló la mezcla de polioles, TCPP y tensioactivo a 58 °C y a una presión de 17.000 kPa con CO<sub>2</sub>. Sin querer limitarse a ninguna teoría, se supone que se formó a este respecto una microemulsión de gotas de scCO<sub>2</sub> en la fase de polioliol. Esta emulsión se mezcló en un cabezal mezclador de alta presión con el poliisocianato. A continuación se introdujo la mezcla de reacción en un recipiente abierto. Se obtuvo una espuma libre.

La formulación era la siguiente:

Componente	Índice de OH	Partes en peso	% en peso
Desmophen® VP.PU 1431	310 mg de KOH/g	80	29,93 %
Glicerina	1827 mg de KOH/g	15	4,86 %
TCPP	0	15	4,86 %
Q2-5211®	No determinado	45	14,59 %
Desmorapid® 726b	0	0,30	0,10 %
CO <sub>2</sub>	0	19,4	6,29 %
Desmodur® 44V70L (contenido de NCO del 30,9 % en peso)		133,7	43,37 %

Parámetros de reacción

Temperatura de isocianato:	58 °C
Temperatura de poliol:	59 °C
Tiempo de mezclado:	2 segundos

- 5 Los valores  $\alpha$  y  $\gamma$  se han calculado incluyendo al isocianato. El peso por embolada ascendió en total a 120 gramos. La espuma obtenida se sometió a estudio por medio de microscopía electrónica de barrido. Las figuras 3 y 4 muestran registros del microscopio electrónico de barrido a distintas escalas. Se distingue que en las cuñas (este término designa en la geometría esférica un conjunto de puntos que se delimita por dos círculos grandes) de la espuma formada se han formado poros con un diámetro claramente inferior a 100 nm. El radio de poro promedio
- 10 asciende a  $15 \pm 6,8$  nm. La densidad numérica promedio de los poros ascendió a  $4,7 \cdot 10^{14}$ .

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano, que comprende las etapas:
- proporcionar una mezcla en un cabezal mezclador, comprendiendo la mezcla:
    - A) un componente reactivo frente a isocianatos;
    - B) un componente de tensioactivo;
    - C) un componente de agente expansor seleccionado del grupo que comprende alcanos  $C_1$  a  $C_6$  lineales, ramificados o cíclicos, fluoroalcanos  $C_1$  a  $C_6$  lineales, ramificados o cíclicos,  $N_2$ ,  $O_2$ , argón y/o  $CO_2$ , encontrándose el componente de agente expansor C) en estado supercrítico o próximo a crítico;
    - D) un componente de poliisocianato;
  - descargar la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D) del cabezal mezclador, reduciéndose en la descarga de la mezcla la presión imperante en la mezcla hasta presión atmosférica,
- en el que tras el mezclado de los componentes A), B), C) y D) impera una presión de  $\geq 8.000$  kPa a  $\leq 15.000$  kPa, en el que la proporción del componente de agente expansor C) en la mezcla de reacción que comprende los componentes A), B), C) y D) asciende a de  $\geq 3$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso,
- en el que la temperatura se encuentra entre  $\geq 20$  °C y  $\leq 80$  °C y en el que en la mezcla que comprende los componentes A), B) y C), la proporción en peso relativa  $\gamma$  del componente de tensioactivo B) en la composición total asciende a de  $\geq 0,05$  a  $\leq 0,3$ .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el cabezal mezclador están dispuestos medios para aumentar la resistencia al flujo en la descarga de la mezcla que comprende los componentes A), B), C) y D).
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente A) comprende un poliésterpoliol con un índice de hidroxilo de  $\geq 200$  mg de KOH/g a  $\leq 600$  mg de KOH/g y un polioli de cadena corta con un índice de hidroxilo de  $\geq 800$  mg de KOH/g.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente de tensioactivo B) comprende un poli(óxido de etileno)-poliéter con grupos terminales oligodimetilsiloxano, siendo el número de las unidades de dimetilsiloxano  $\leq 5$ .
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente de tensioactivo presenta un valor HLB de  $\geq 10$  a  $\leq 18$ .
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente de tensioactivo B) se encuentra unido covalentemente a un compuesto reactivo frente a isocianatos o a un poliisocianato.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente de poliisocianato D) comprende difenilmetan-4,4'-diisocianato monomérico y/o polimérico.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los componentes A), B), C) y D) se encuentran en las siguientes cantidades:
- A) de  $\geq 25$  % en peso a  $\leq 35$  % en peso
  - B) de  $\geq 4$  % en peso a  $\leq 15$  % en peso
  - C) de  $\geq 5$  % en peso a  $\leq 40$  % en peso
  - D) de  $\geq 30$  % en peso a  $\leq 60$  % en peso.
9. Espuma de poliuretano que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 1.
10. Espuma de poliuretano según la reivindicación 9, que se encuentra como espuma con un diámetro de poro promedio de  $\geq 10$  nm a  $\leq 10000$  nm.
11. Espuma de poliuretano según la reivindicación 10 con distribución de tamaño de célula bimodal, en la que un máximo de la distribución de tamaño de célula se encuentra en el intervalo de  $\geq 10$  nm a  $\leq 500$  nm y otro máximo de la distribución de tamaño de célula se encuentra en el intervalo de  $\geq 1$   $\mu$ m a  $\leq 500$   $\mu$ m.
12. Espuma de poliuretano según la reivindicación 10 con una densidad de poro de  $\geq 10^9$  poros/cm<sup>3</sup> a  $\leq 10^{18}$  poros/cm<sup>3</sup>.
13. Espuma de poliuretano según la reivindicación 10 con una conductividad térmica de  $\geq 6$  mW/m K a  $\leq 30$  mW/m K.

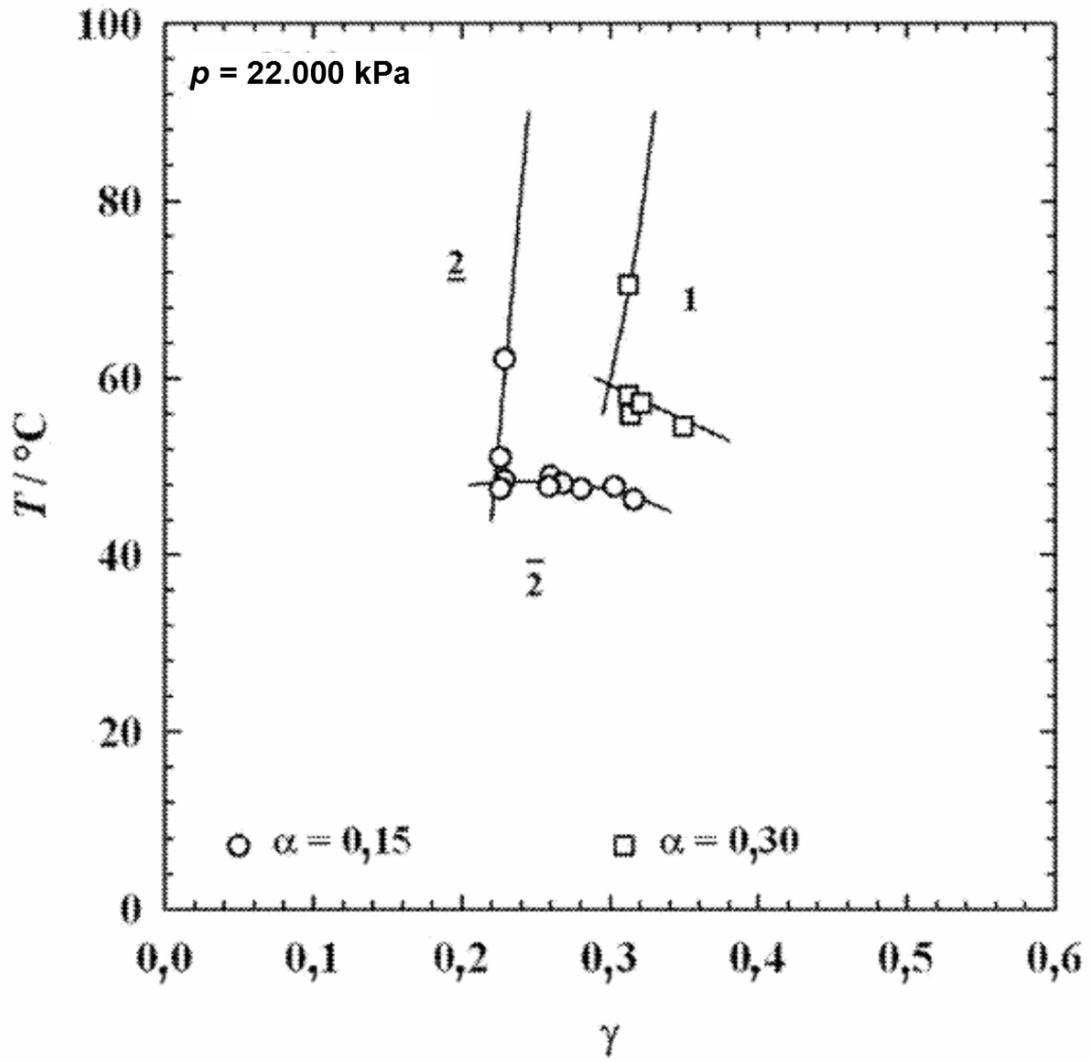


FIG. 1

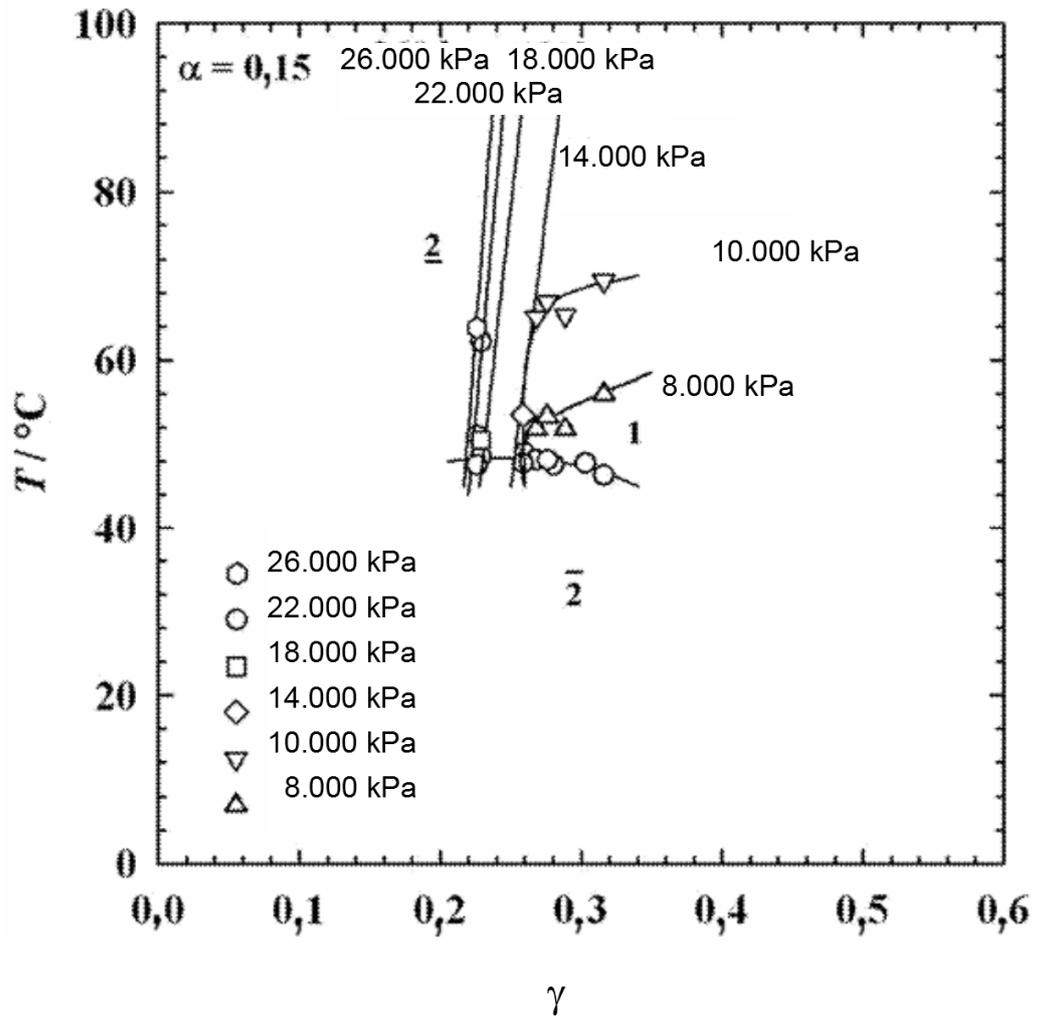


FIG.2

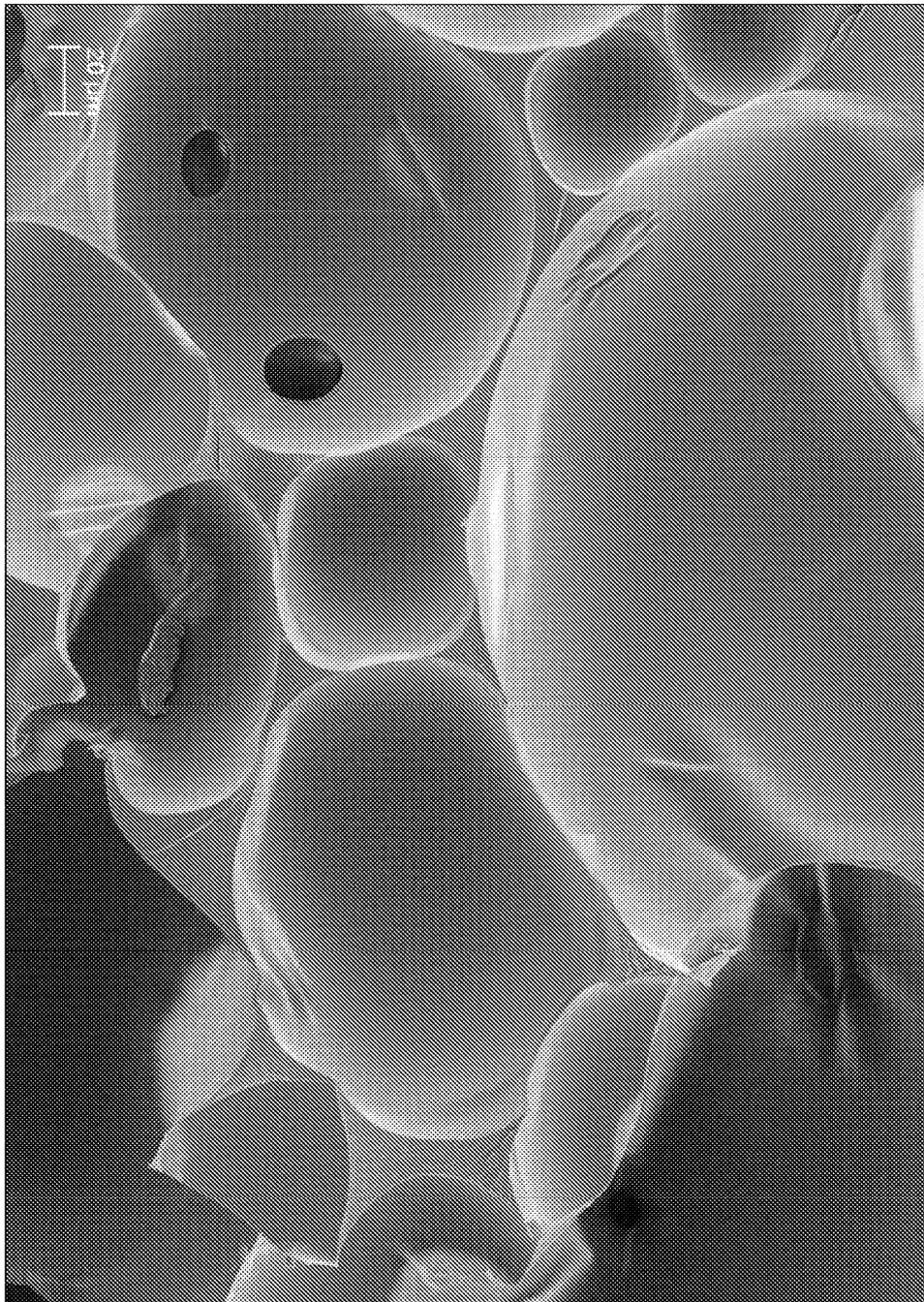


FIG. 3

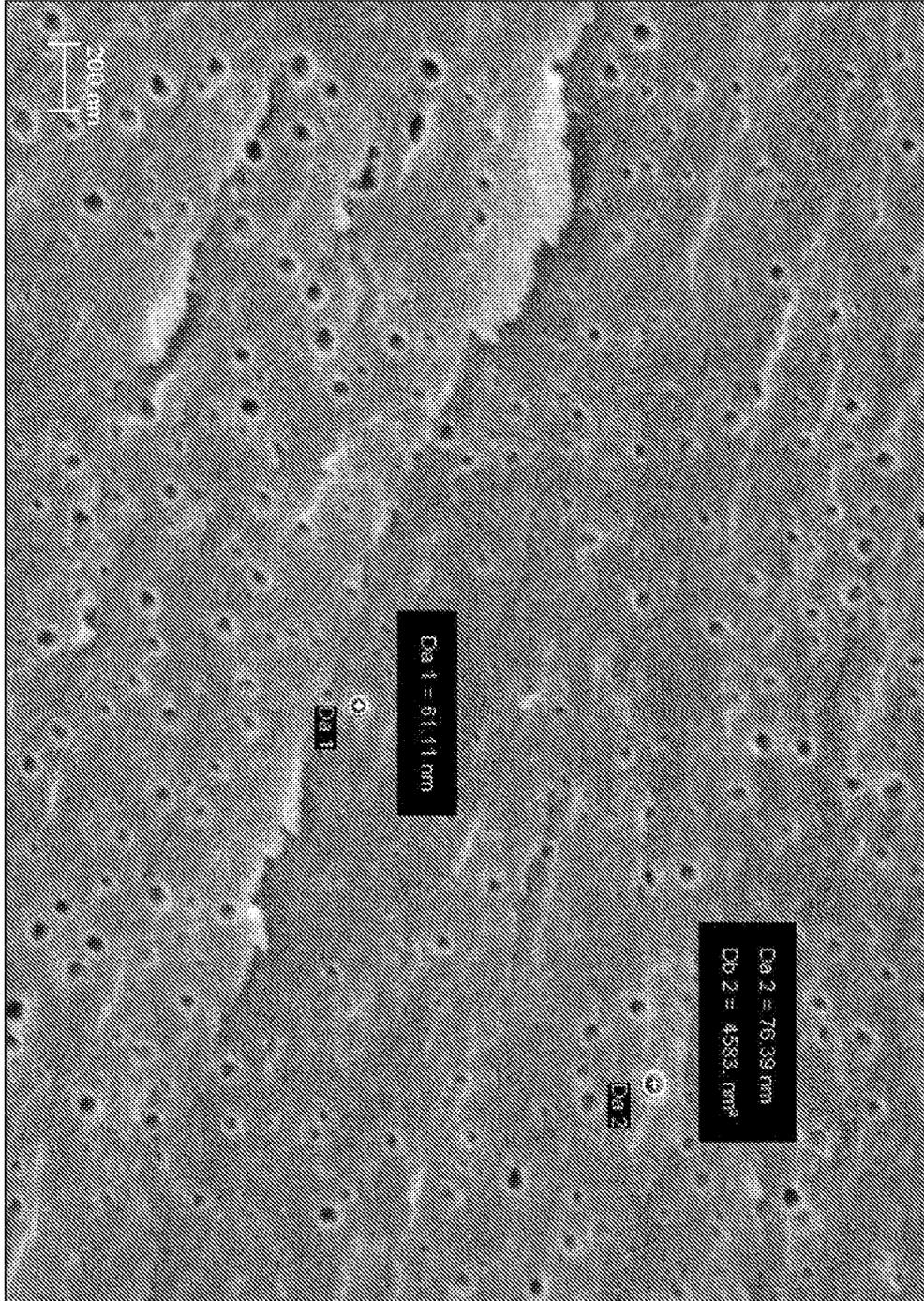


FIG. 4