

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 442**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/50** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08J 9/04** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08G 18/02** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011 E 11796682 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2651997**

54 Título: **Espumas estables a altas temperaturas**

30 Prioridad:

**15.12.2010 DE 102010063104**

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

**28.10.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**WEGENER, DIRK;  
REITER, STEPHAN;  
RASSELNBERG, HARALD;  
SCHORNSTEIN, MARCEL;  
ARNTZ, HANS-DETLEF y  
BRÜNING, DIRK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 549 442 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Espumas estables a altas temperaturas

5 La presente invención se refiere a espumas estables a altas temperaturas y su preparación mediante conversión de mezclas de reacción (= estado A) de poliisocianatos orgánicos y poliepóxidos orgánicos mediante adición de agentes expansores y catalizadores que aceleran la reacción de isocianato/epóxido en el estado C definitivo espumado que ya no puede fundirse así como a su uso.

10 Las mezclas de reacción (= estado A) de poliisocianatos orgánicos y poliepóxidos orgánicos pueden estabilizarse de acuerdo con el estado de la técnica mediante agentes interruptores de acción alquilante. También pueden convertirse los poliisocianatos orgánicos antes del mezclado con poliepóxidos orgánicos mediante adición de catalizadores y agentes interruptores en un producto intermedio que presenta grupos isocianurato. La conversión de los poliisocianatos orgánicos en un producto intermedio que presenta grupos isocianurato puede realizarse también tras el mezclado con los poliepóxidos orgánicos. En este caso se obtienen las espumas estables a altas temperaturas mediante conversión de mezclas de reacción (= estado A) de poliisocianatos orgánicos, poliepóxidos orgánicos, catalizadores y agentes interruptores en un estado B intermedio estable en almacenamiento de viscosidad superior y de la conversión de este estado B de viscosidad superior mediante adición de agentes expansores y un catalizador que acelera de manera espontánea la reacción de isocianato/epóxido en el estado C definitivo espumado que ya no puede fundirse.

20 Según el documento DE 39 38 062 A1 da buen resultado la preparación de espumas estables a altas temperaturas mediante conversión de mezclas de reacción (= estado A) de poliisocianatos orgánicos, poliepóxidos orgánicos, catalizadores y agentes interruptores en un estado B intermedio estable en almacenamiento de viscosidad superior y de la conversión de este estado B de viscosidad superior mediante adición de agentes expansores químicos y/o físicos y un catalizador que acelera la reacción de isocianato/epóxido sin aporte de calor en el estado C definitivo espumado que ya no puede fundirse. Se menciona que fue muy sorprendente y no previsible para los expertos que según este modo de procedimiento pudieran obtenerse espumas estables a altas temperaturas y concretamente usando los más diversos agentes expansores. Como agentes expansores químicos se mencionan agua y óxido de fosfolina, como agentes expansores físicos se mencionan líquidos orgánicos, inertes de bajo punto de ebullición tales como pentano, butano, hexano y fluoroclorohidrocarburos.

30 De acuerdo con el documento EP-A-0 272 563 da buen resultado la fabricación de dos etapas de cuerpos moldeados mediante reacción de un estado B estable en almacenamiento mediante adición de catalizadores latentes, que pueden activarse por calor. En esta publicación se encuentra la indicación de que sería concebible usar las resinas que se encuentran en el estado B en combinación con agentes expansores para la preparación de espumas. Sin embargo no se encuentra ninguna indicación de en qué forma debe realizarse la espumación y qué agentes expansores deben usarse.

35 Del documento EP-A-0 296 052 se deduce que pueden obtenerse espumas estables a altas temperaturas a partir de mezclas de diisocianatos y bis-epóxidos en presencia de materiales porosos, expandidos o dispersados. Sin la adición de partículas porosas no pueden procesarse las mezclas de partida indicadas para dar una espuma.

40 Según el documento EP 0 331 996 pueden prepararse mezclas de isocianato-epóxido estables en almacenamiento. Estas mezclas de resina de reacción son adecuadas entre otras cosas para la fabricación de materiales electroaislantes, transformadores, condensadores o materiales de construcción. Se menciona que en el caso del procesamiento de las mezclas en combinación con agentes expansores sería concebible también la preparación de espumas de alta estabilidad de conformación en caliente. Sin embargo no se encuentra ninguna indicación de en qué condiciones y con qué agentes expansores debe realizarse la espumación.

45 En el documento US 4.699.931 se describe la preparación de espumas de isocianurato que contienen estructuras de oxazolidinona mediante reacción de poliisocianatos con poliepóxidos con uso conjunto de catalizadores, agentes expansores y sustancias tensioactivas. Para la preparación de las espumas se describen agua o hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo difluoroclorometano, triclorofluorometano, diclorodifluorometano, clorotrifluorometano, triclorotrifluoroetano, diclorofluoroetano, difluorotricloroetano, tribromoclorofluorobutano y cloruro de metileno y mezclas de los mismos.

50 En el documento US 3 793 236 se dan a conocer espumas de isocianurato que contienen estructuras de oxazolidinona, que se preparan a partir de prepolímeros que presentan grupos oxazolidinona. Para la preparación de las espumas se describen agentes expansores inorgánicos, tales como por ejemplo agua y ácido bórico, hidrocarburos, tales como por ejemplo pentano, hexano y heptano, hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo triclorofluorometano, y agentes expansores orgánicos reactivos, tales como por ejemplo nitroalcanos, aldoximas, amidas de ácido, compuestos de carbonilo enolizables y nitrourea.

55 En el documento US 3 849 349 se describen espumas de isocianurato que contienen estructuras de oxazolidinona modificadas con polioliol, que a diferencia del procedimiento descrito en el documento US 3 793 236 se preparan según el procedimiento *one-shot* directamente a partir de poliisocianato, poliepóxido y polioliol. Los agentes expansores descritos corresponden a los agentes expansores dados a conocer en el documento US 3 793 236.

En el documento US 4 129 695 se describe la preparación de espumas de poliisocianatos y poliepóxidos, presentando las espumas grupos oxazolidinona y carbodiimida. Durante la reacción de grupos isocianato para dar estructuras de carbodiimida se libera CO<sub>2</sub> que sirve como agente de expansión. Como posibles agentes expansores adicionales se mencionan agua, butano, pentano, trifluoroclorometano, diclorodifluorometano y clorofluoroetanos.

5 De acuerdo con el documento US 3 242 108 da buen resultado la preparación de espumas de poliisocianatos, poliepóxidos y componentes con átomos de H activos. Como agentes expansores se describen agua y disolventes de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo benceno, tolueno, acetona, éter etílico, acetato de butilo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, hexano y estireno. Como agentes expansores pueden usarse también aquéllos que se descomponen en el calor con desarrollo de gases, tales como por ejemplo carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, para,para'-oxibis(benceno-sulfonil-hidrazida), azodicarbonamida, bencenosulfonilhidrazida, diazoaminobenceno, azodiisobutironitrilo, dinitrosopentametilentetramina y para-terc-butilbenzoilazida.

15 La invención se basa en el objetivo de poner a disposición espumas estables a altas temperaturas con propiedades mecánicas muy buenas, que pueden prepararse en modo de procedimiento sencillo, de modo que puedan producirse éstas en una fabricación industrial en tiempos cortos de ocupación de molde.

20 Tal como se describe en el estado de la técnica, los agentes expansores no tienen ninguna influencia destacada sobre la calidad de las espumas estables a altas temperaturas preparadas con esto. En particular se expone en el documento DE 39 38 062 A1 que pueden obtenerse espumas estables a altas temperaturas según el modo de procedimiento descrito en este documento, y concretamente de la misma manera con agentes expansores muy distintos.

Por tanto fue muy sorprendente y no previsible que con el uso de ácido fórmico como agente expansor pudieran obtenerse espumas estables a altas temperaturas, cuyas propiedades mecánicas superan claramente a las de las espumas preparadas según el estado de la técnica.

25 Con ácido fórmico pueden prepararse espumas estables frente a altas temperaturas con bajas densidades aparentes, fragilidad sorprendentemente baja y alta resistencia a la compresión. Esto es completamente sorprendente, dado que el ácido fórmico, tal como por ejemplo también agua como agente expansor conduce a la formación de grupos urea, que a su vez conducen como es sabido a la fragilización del material. Por otro lado, el ácido fórmico debido al carácter ácido intrínseco debía bloquear los catalizadores de amina usados habitualmente. Sin embargo, sorprendentemente se encontró exactamente lo contrario, concretamente una proporción óptima de las velocidades de reacción de espuma y reticulación.

Son objeto de la invención espumas estables a altas temperaturas que pueden obtenerse mediante reacción de

a) al menos un poliisocianato orgánico con

35 b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,

e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos

40 caracterizadas porque la reacción se realiza en presencia de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido.

De manera especialmente preferente se realiza la reacción en presencia

d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos.

45 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención mediante reacción de

a) al menos un poliisocianato orgánico con

50 b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,

e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos

caracterizadas porque la reacción se realiza en presencia de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido con formación de espuma.

De manera especialmente preferente se realiza el procedimiento para la preparación de las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención de modo que la reacción se realiza en presencia

- 5 d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferente se realiza el procedimiento para la preparación de las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención mediante

(i) reacción de

- 10 a) al menos un poliisocianato orgánico en presencia
- c) de una amina terciaria como catalizador para dar un producto intermedio que presenta grupos isocianurato, e

(ii) interrupción de la reacción de la etapa (i) con una conversión de como máximo el 60 % de los grupos isocianato del isocianato a) mediante adición de una cantidad al menos equivalente a la cantidad de amina c)

- 15 d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos y

(iii) mezclado del producto obtenido en (ii) con

- 20 b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato usados inicialmente con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1, e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos, en el que la mezcla obtenida en (iii) se transforma en el estado espumado mediante

- 25 (iv) adición de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido con formación de espuma.

En una forma de realización especial se realiza el procedimiento para la preparación de las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención mediante

(i) mezclado de

- 30 a) al menos un poliisocianato orgánico y  
b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,

(ii) reacción de la mezcla mediante adición

c) de una amina terciaria como catalizador para dar un producto intermedio, e

- 35 (iii) interrupción de la reacción con una conversión de como máximo el 60 % de los grupos isocianato del isocianato a) mediante adición de una cantidad al menos equivalente a la cantidad de amina c)

- 40 d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos, de modo que se obtenga un estado B intermedio estable del intervalo de viscosidad de 1500 mPas a 20000 mPas a 25 °C,

e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos, en el que la mezcla obtenida en (iii) se transforma en el estado espumado mediante

- 45 (iv) adición de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido con formación de espuma.

De manera especialmente se usa ácido fórmico como único agente expansor.

Tras la formación de espuma en el estado espumado puede realizarse preferentemente un tratamiento de temperatura posterior entre 70 °C y 250 °C.

Otro objeto de la invención es el uso de las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención, dado el caso tras templado, como espuma de relleno para cavidades, como espuma de relleno para el electroaislamiento, como núcleo de construcciones tipo sándwich, para la fabricación de materiales de construcción para usos interiores y exteriores de cualquier tipo, para la fabricación de materiales de construcción para la construcción de vehículos, de barcos, de aviones y de cohetes, para la fabricación de componentes interiores y exteriores de aviones, para la fabricación de materiales aislantes de cualquier tipo, para la fabricación de placas aislantes, aislamientos de tubos y recipientes, para la fabricación de materiales de absorción acústica, para su uso en compartimentos de motor, para la fabricación de muelas y para la fabricación de aislamientos de alta temperatura y aislamientos difícilmente inflamables.

Otro objeto de la invención es el uso de las mezclas que pueden formar espuma antes de finalizar la formación de espuma para dar la espuma resistente a altas temperaturas de acuerdo con la invención para la adhesión de sustratos, para la adhesión de chapas de acero y cobre, placas de plástico y placas de poli(tereftalato de butileno).

Otro objeto de la invención son cavidades, electroaislamientos, núcleos de construcciones tipo sándwich, construcciones tipo sándwich, materiales de construcción para usos interiores y exteriores de cualquier tipo, materiales de construcción para la construcción de vehículos, de barcos, de aviones y de cohetes, componentes interiores y exteriores de aviones, materiales aislantes de cualquier tipo, placas aislantes, aislamientos de tubos y recipientes, materiales de absorción acústica, materiales amortiguadores y aislantes en compartimentos de motor, muelas, aislamientos de alta temperatura y aislamientos difícilmente inflamables que están caracterizados porque éstos contienen las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención o están compuestos de las mismas.

Otro objeto de la invención son adhesiones de sustratos, adhesiones de chapas de acero y cobre, placas de plástico y placas de poli(tereftalato de butileno), que están caracterizados porque éstos contienen las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la invención o están compuestos de las mismas.

En el caso del componente isocianato a) se trata de poliisocianatos orgánicos discrecionales del tipo en sí conocido de la química de poliuretano. Son adecuados por ejemplo los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal como se describen por ejemplo por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo aquéllos de fórmula



en la que significan

n = 2-4, preferentemente 2, y  
 Q un resto hidrocarburo alifático con 2-18, preferentemente 6-10 átomos de C, un resto hidrocarburo aromático con 6-15, preferentemente 6-13 átomos de C, o un resto hidrocarburo aralifático con 8-15, preferentemente 8-13 átomos de C, por ejemplo etilen-diisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (documento abierto a consulta por el público DE 1 202 785, patente US 3 401 190), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetano-2,4- y/o -4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato.

Además se tienen en cuenta por ejemplo de acuerdo con la invención: trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato, polifenilpolimetilendiisocianatos, tal como se obtienen mediante condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación (documento GB 874 430 y GB 848 671), m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianatos (documento US 3 454 606), arilpoliisocianatos perclorados, (documento US 3 277 138), poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida (documento US 3 152 162), norbornano-diisocianatos (documento US 3 492 330), poliisocianatos que presentan grupos alofanato, (documento GB 994 890), poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, (documento US 3 001 973), poliisocianatos que presentan grupos uretano, (documentos US 3 394 164 y 3 644 457), poliisocianatos que presentan grupos urea acilada (documento DE-PS 1 230 778), poliisocianatos que presentan grupos biuret, (documentos US 3 124 605, 3 201 372 y 3 124 605), poliisocianatos preparados mediante reacciones de telomerización (documento US 3 654 106), poliisocianatos que presentan grupos éster, (documento US 3 567 763), productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente de acetales (documento DE-PS 1 072 385) y poliisocianatos que contienen ésteres de ácido graso poliméricos (documento US 3 455 883).

También es posible usar residuos de destilación que presentan grupos isocianato, que se producen en la preparación técnica de isocianatos, dado el caso disueltos en uno o varios de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Además es posible usar mezclas discrecionales de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

Se prefieren por regla general los poliisocianatos fácilmente accesibles desde el punto de vista técnico, por ejemplo el 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros ("TDI"), en particular polifenilpolimetilendiisocianatos, tal como se preparan mediante condensación de anilina y formaldehído y

posterior fosgenación (“MDI bruto”) y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret (“poliisocianatos modificados”), en particular aquellos poliisocianatos modificados que se derivan del 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o del 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

- 5 Se prefiere especialmente el uso de una mezcla de isómeros y/o homólogos de poliisocianatos de la serie de difenilmetano con un contenido de 2,4'-diisocianatodifenilmetano de más del 20 % en peso.

Según esto se trata de mezclas de poliisocianato de la serie de difenilmetano con un contenido de 2,4'-diisocianatodifenilmetano de más del 20 % en peso, preferentemente del 30 % al 70 % en peso. Además de estos isómeros 2,4', el componente poliisocianato especialmente preferente contiene en general otros poliisocianatos isoméricos u homólogos de la serie de difenilmetano. Esto significa que en el caso del componente de poliisocianato especialmente preferente en general se trata o bien de mezclas de 2,4'-diisocianatodifenilmetano con 4,4'-diisocianatodifenilmetano y dado el caso del 0 % al 20 % en peso, con respecto a la mezcla total de 2,2'-diisocianato-difenilmetano, o sin embargo de mezclas de estos isómeros con polifenil-polimetileno-poliisocianatos de núcleos superiores. En las mezclas mencionadas en último lugar se encuentra en general un contenido del 10 % hasta el 60 % en peso, con respecto a la mezcla total, en poliisocianatos de núcleos superiores distintos. La mezcla de diisocianatos mencionada en primer lugar, adecuada como componente poliisocianato que va a usarse preferentemente, enriquecida en isómeros 2,4' puede obtenerse por ejemplo mediante separación por destilación de una mezcla de diisocianato de la composición indicada de una mezcla de poliisocianatos, tal como se produce mediante fosgenación de condensados de anilina y formaldehído. La mezcla igualmente adecuada de manera especialmente preferente, que contiene poliisocianatos de núcleos superiores puede obtenerse por ejemplo mediante nuevo mezclado del producto de destilación mencionado en último lugar con producto de fosgenación con bajo contenido de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, por ejemplo de acuerdo con el documento DE-AS 1 923 214. También es posible obtener una mezcla de este tipo, es decir una mezcla de poliisocianato, cuyo contenido de 2,4'-diisocianatodifenilmetano corresponde a la indicación realizada, directamente mediante control correspondiente de la condensación de anilina/formaldehído. El documento US-PS 3 277 173 describe por ejemplo un modo para obtener mezclas de poliamina de la serie de difenilmetano con un alto contenido de 2,4'-diaminodifenilmetano. Mediante fosgenación de estos condensados ricos en 2,4'-diaminodifenilmetano pueden obtenerse entonces directamente los poliisocianatos que pueden usarse de manera especialmente preferente. También en el documento DE-OS 1 937 685 así como en el documento US-PS 3 362 979 se indican modos para obtener las mezclas de poliisocianatos de este tipo. También en las mezclas de poliisocianatos adecuadas de manera especialmente preferente, que contienen poliisocianatos de núcleos superiores de la serie de difenilmetano, se encuentra el contenido de 2,4'-diisocianatodifenilmetano por encima del 20 % en peso, con respecto a la mezcla total.

En el caso del componente que contiene grupos epóxido b) se trata de compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos que presentan al menos dos grupos epóxido, discrecionales. Los epóxidos adecuados preferentes como componente b) presentan por molécula de 2 a 4, preferentemente 2 grupos epóxido y un peso equivalente de epóxido de 90 g/eq a 500 g/eq, preferentemente de 170 g/eq a 220 g/eq.

Los poliepóxidos adecuados son por ejemplo poliglicidiléteres de fenoles polihidroxiados, por ejemplo de brenzcatequina, resorcina, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano (bisfenol A), de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-difenilmetano (bisfenol F), 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenilpropano, de 4,4'-dihidroxi-difenilo, de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona (bisfenol S), de tris-(4-hidroxifenil)-metano, los productos de cloración y bromación de los difenoles mencionados anteriormente, de novolacas (es decir de productos de reacción de fenoles monohidroxiados o polihidroxiados con aldehídos, en particular formaldehído, en presencia de catalizadores ácidos), de difenoles que se obtuvieron mediante esterificación de 2 mol de la sal de sodio de un ácido oxicarboxílico aromático con un mol de un dihaloalcano o éster dihalodialquílico (véase la patente británica 1 017 612) o de polifenoles que se obtuvieron mediante condensación de fenoles y haloparafinas de cadena larga, que contienen al menos dos átomos de halógeno (véase el documento GB-PS 1 024 288). Además se mencionan: compuestos de poliepóxido a base de aminas aromáticas y epiclorhidrina, por ejemplo N-di-(2,3-epoxipropil)-anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano, N,N'-diepoxipropil-4-amino-fenilglicidéter (véanse los documentos GB-PS 772 830 y 816 923).

Además se tienen en cuenta: ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, por ejemplo ftalato de diglicidilo, isoftalato de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, adipato de diglicidilo y ésteres glicidílicos de productos de reacción de 1 mol de un anhídrido dicarboxílico aromático o cicloalifático y 1/2 mol de un diol o 1/n mol de un poliol con n grupos hidroxilo o hexahidroftalato de diglicidilo, que pueden estar dado el caso sustituidos con grupos metilo.

Igualmente pueden usarse los glicidiléteres de alcoholes polihidroxiados, por ejemplo de 1,4-butanodiol (Araldite® DY-D, Huntsman), 1,4-butenodiol, glicerol, trimetilolpropano (Araldite® DY-T/CH, Huntsman), pentaeritrol y polietilenglicol. De interés adicional son triglicidilisocianurato, N,N'-diepoxipropiloxiamida, poliglicidilíoéteres de tioles polihidroxiados, tal como por ejemplo de bismercaptometilbenceno, diglicidiltrimetiltrisulfona, poliglicidiléteres a base de hidantoinas.

60

- Finalmente pueden usarse también productos de epoxidación de compuestos poliinsaturados, tales como aceites vegetales y sus productos de transformación. Igualmente pueden usarse productos de epoxidación de diolefinas y poliolefinas, tales como butadieno, vinilciclohexano, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, polímeros y polímeros mixtos que contienen dobles enlaces que aún pueden epoxidarse, por ejemplo a base de polibutadieno, poliisopreno, polímeros mixtos de butadieno-estireno, divinilbenceno, dicitlopentadieno, poliésteres insaturados, además productos de epoxidación de olefinas que son accesibles mediante adición de Diels-Alder y a continuación se transforman mediante epoxidación con percompuestos en poliepóxidos o productos de epoxidación de compuestos que contienen dos anillos de ciclopenteno o ciclohexeno enlazados a través de átomos de puente o grupos de átomos de puente.
- 5
- Además pueden usarse también polímeros de monoepóxidos insaturados, por ejemplo de metacrilatos de glicidilo o alilglicidiléter.
- 10
- Preferentemente se usan de acuerdo con la invención los siguientes compuestos de poliepóxido o sus mezclas como componente b):
- 15
- poliglicidiléteres de fenoles polihidroxiados, en particular de bisfenol A (Ruetapox® 0162, Bakelite AG; Epikote® Resin 162, Hexion Specialty Chemicals GmbH; Eupox 710, Brenntag GmbH); compuestos de poliepóxido a base de aminas aromáticas, en particular bis(N-epoxipropil)anilina, N,N'-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano y N,N'-diepoxipropil-4-aminofenilglicidiléter; ésteres poliglicidílicos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, en particular hexahidroftalato de diglicidilo y poliepóxidos del producto de reacción de n moles de anhídrido hexahidroftálico y 1 mol de un poliol con n grupos hidroxilo (n = número entero de 2-6), en particular 3 mol
- 20
- de anhídrido hexahidroftálico y un mol de 1,1,1-trimetilolpropano; carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetano-3,4-epoxiciclohexano.
- Los poliepóxidos líquidos o diepóxidos de baja viscosidad, tal como bis-(N-epoxipropil)-anilina o vinilciclohexanodiepóxido pueden reducir adicionalmente en casos especiales la viscosidad de poliepóxidos ya líquidos o pueden transformar poliepóxidos sólidos en mezclas líquidas.
- 25
- El componente b) se usa en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1, preferentemente de 3 : 1 a 65 : 1, en particular de 3 : 1 a 30 : 1, de manera especialmente preferente de 3 : 1 a 10 : 1, de manera muy especialmente preferente de 4 : 1 a 7 : 1.
- 30
- En el caso del componente catalizador c) se trata de aminas orgánicas monofuncionales o polifuncionales discretionales con grupos amino terciario. Las aminas adecuadas del tipo mencionado presentan en general un peso molecular de hasta 353, preferentemente de 101 a 185. Se prefieren aquellas aminas terciarias que son líquidas a la temperatura de reacción de las primeras etapas de reacción. Ciertos ejemplos típicos de aminas adecuadas son trietilamina, tri-n-butilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N-dimetilbencilamina, trietilendiamina o dimetiloctilamina, N-metilmorfolina y bis-(N,N-dimetilaminoetil)-éter, se prefiere N,N-dimetilbencilamina.
- 35
- Los catalizadores c) se usan en una cantidad del 0,01 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,1 % en peso, con respecto al peso total del componente a) y b).
- En el caso de los estabilizadores d) (también designados como "agentes interruptores") se trata de los denominados venenos de catalizador para los catalizadores c). Son adecuados ésteres discretionales, de acción alquilante de ácidos sulfónicos orgánicos. Preferentemente estos sulfonatos de alquilo presentan un peso molecular de 110 a 250. Son adecuados tanto los sulfonatos de alquilo alifáticos, tales como n-butanosulfonato de metilo, n-perfluorobutanosulfonato de metilo o n-hexanosulfonato de etilo, como los sulfonatos de alquilo aromáticos, tales como bencenosulfonato de metilo, de etilo o de n-butilo, p-toluenosulfonato de metilo, de etilo o de n-butilo, 1-naftalenosulfonato de metilo, 3-nitrobencenosulfonato de metilo o 2-naftalenosulfonato de metilo. Se prefieren los ésteres de ácido sulfónico aromáticos mencionados. De manera especialmente preferente se usa p-toluenosulfonato de metilo como componente d). Igualmente adecuados, sin embargo menos preferentes son yoduro de metilo y sulfato de dimetilo como componente d), igualmente anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo así como el producto de reacción de la reacción de ácido bencenosulfónico con epóxidos, preferentemente óxido de fenoxipropileno.
- 40
- 45
- El componente d) se usa al menos en una cantidad tal que es equivalente a los átomos de nitrógeno de amina terciaria del componente c).
- Adicionalmente al ácido fórmico se tienen en cuenta como agentes expansores químicos T) agua y/o óxido de fosfolina. Como agentes expansores físicos T) se usan hidrocarburos tales como pentano, butano, hexano, fluorocarbonos o fluoro-hidrocarburos.
- 50
- 55
- En una forma de realización especialmente preferente, ácido fórmico representa el único agente expansor.

De acuerdo con la invención pueden usarse preferentemente como catalizadores f) además de las aminas terciarias descritas en c) también mezclas discrecionales de estos compuestos de amina mencionados así como por ejemplo pentametil-dietilentriamina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dietiletanolamina así como silamorfolina.

5 A las aminas adecuadas pertenecen también aquéllas que además de la acción catalítica tienen también una acción expansora. En este caso, el componente catalizador f) actúa al mismo tiempo también como agente expansor T.

Se prefieren como catalizadores f) en particular dimetilbencilamina, metildibencilamina, aductos de tricloruro de boro-terc-amina así como N-[3-(dimetilamino)propil]formamida.

10 Los coadyuvantes y aditivos e) preferentes son los estabilizadores de espuma conocidos del tipo de los polietersiloxanos, agentes de desmoldeo, por ejemplo ceras de poliamida y/o derivados de ácido esteárico y/o ceras naturales, por ejemplo cera carnauba.

15 En el caso de los coadyuvantes y aditivos e) que van a usarse de manera conjunta dado el caso se trata de por ejemplo e1) de compuestos orgánicos que presentan al menos 2, en particular de 2 a 8 y preferentemente de 2 a 3 grupos hidroxilo alcohólicos del intervalo de peso molecular de 62 a 8000, tal como se conocen en sí como componente estructural para poliuretano. Los ejemplos son alcoholes sencillos polihidroxilados tales como etilenglicol, hexadiol-1,6, glicerol o trimetilolpropano, polioles que presentan unidades de dimetilsiloxano, por ejemplo bis-(dimetilhidroximetil-silil)éter; compuestos de polihidroxilo que presentan grupos éster tales como por ejemplo aceite de ricino o polihidroxipoliésteres, tal como son accesibles mediante policondensación de cantidades en exceso de alcoholes polihidroxilados sencillos del tipo mencionado ahora mismo a modo de ejemplo con preferentemente ácidos carboxílicos dibásicos o sus anhídridos tales como por ejemplo ácido adípico, ácido ftálico o anhídrido ftálico o polihidroxiloliésteres tal como son accesibles mediante adición de óxidos de alquileo, tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, a moléculas iniciadoras adecuadas tales como por ejemplo agua, los alcoholes sencillos mencionados ahora mismo o también aminas con al menos dos enlaces NH amínicos; las aminas polivalentes tales como por ejemplo dietiltolulendiamina (DETDA) y polieterpoliaminas.

25 Los aditivos e1) se usan conjuntamente, en caso de que se usen, en una cantidad máxima tal que corresponda a una proporción en equivalentes de NCO/OH, con respecto a los grupos isocianato del componente a) y los grupos hidroxilo y/o grupos amino del componente e1), de al menos 2 : 1, preferentemente al menos 2,5 : 1. En cada caso, la cantidad del componente a) debe medirse de modo que la proporción en equivalentes de grupos isocianato del componente a) con respecto a la suma de los grupos epóxido del componente b), grupos hidroxilo y/o grupos amino del componente e1) y los grupos hidroxilo existentes dado el caso en el componente b) se encuentra al menos a 1,2 : 1, preferentemente de 3 : 1 a 65 : 1, en particular de 3 : 1 a 30 : 1, de manera especialmente preferente de 3 : 1 a 10 : 1, de manera muy especialmente preferente de 4 : 1 a 7 : 1.

35 Otros coadyuvantes y aditivos e) que van a usarse de manera conjunta dado el caso son e2) monómeros insaturados olefinicamente que pueden polimerizarse, que pueden llegar a usarse en cantidades de hasta el 100 % en peso, preferentemente de hasta el 50 % en peso, en particular de hasta el 30 % en peso, con respecto al peso total de los componentes a) y b).

40 Los ejemplos típicos de aditivos e2) son monómeros insaturados olefinicamente, que no presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos NCO, tales como por ejemplo diisobutileno, estireno, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-estirenos, tales como  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, derivados de maleinimida tales como por ejemplo bis-(4-maleinimido-fenil)-metano, acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> tales como acrilato de metilo, acrilato de butilo o acrilato de octilo, los correspondientes metacrilatos, acrilonitrilo o ftalato de dialilo. Igualmente pueden usarse mezclas discrecionales de monómeros insaturados olefinicamente de este tipo. Preferentemente se usan estireno y/o (met)-acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, suponiendo que se usen generalmente los aditivos e2).

Con el uso conjunto de aditivos e2) es posible el uso conjunto de iniciadores de polimerización clásicos tales como por ejemplo peróxido de benzoilo, sin embargo en general no necesario.

45 El uso conjunto de coadyuvantes y aditivos e1) o e2) no es en general necesario. Los aditivos mencionados a modo de ejemplo en e1) se prefieren por lo demás en comparación con los compuestos mencionados a modo de ejemplo en e2). Básicamente es también posible usar de manera conjunta al mismo tiempo los dos tipos de coadyuvantes y aditivos.

50 Otros coadyuvantes y aditivos e) que van a usarse de manera conjunta dado el caso son por ejemplo e3) cargas tales como por ejemplo harina de cuarzo, creta, Microdol, óxido de aluminio, carburo de silicio, grafito o corindón; pigmentos tales como por ejemplo dióxido de titanio, óxido de hierro o pigmentos orgánicos tales como pigmentos de ftalocianina; ablandadores tales como por ejemplo ftalato de dioctilo, fosfato de tributilo o de trifenilo; mediadores de la compatibilidad que pueden incorporarse tales como ácido metacrílico, éster  $\beta$ -hidroxipropílico, éster de ácido maleico y éster de ácido fumárico; sustancias que mejoran la protección frente a la llama tales como exolith u óxido de magnesio; colorantes solubles o materiales de refuerzo tales como por ejemplo fibras de vidrio o tejido de vidrio. Igualmente son adecuadas fibras de C o tejido de fibras de C y otras fibras poliméricas orgánicas tales como por ejemplo fibras de aramida o fibras de polímero de LC (LC = "liquid crystal"). Además, como cargas se tienen en consideración cargas metálicas, tales como aluminio, cobre, hierro y/o acero. Las cargas metálicas se usan en



particular en forma de grano y/o forma de polvo.

Otros coadyuvantes y aditivos e) que van a usarse de manera conjunta dado el caso son por ejemplo e4) monómeros insaturados olefínicamente con átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos NCO tales como por ejemplo metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y metacrilato de aminoetilo.

- 5 Los coadyuvantes y aditivos e) pueden tanto anexionarse a los materiales de partida a) y b) antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención como añadirse mezclando sólo posteriormente.

10 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención pueden mezclarse entre sí los materiales de partida a) y b). A la mezcla de reacción se añaden entonces dado el caso otros coadyuvantes y aditivos e), el catalizador f), ácido fórmico y dado el caso otros agentes expansores T), la totalidad se mezcla íntimamente y la mezcla que puede espumarse se vierte en un molde abierto o cerrado.

15 Con el uso de una cabeza mezcladora de múltiples componentes conocida por el procesamiento de poliuretano se caracteriza el procedimiento por una alta flexibilidad. Mediante variación de la proporción de mezcla de los componentes a) y b) pueden prepararse con uno y los mismos materiales de partida distintas calidades de espuma. Adicionalmente pueden conducirse directamente a la cabeza mezcladora también distintos componentes a) y  
20 distintos componentes b) en distintas proporciones. Los coadyuvantes y aditivos e), el catalizador f), ácido fórmico y dado el caso otros agentes expansores T) pueden conducirse a la cabeza mezcladora por separado o como lote. Es posible también una dosificación de los coadyuvantes y aditivos e) junto con el catalizador f) y una dosificación separada del ácido fórmico y dado el caso otros agentes expansores T). Mediante variación de la cantidad de ácido fórmico y de dado el caso otros agentes expansores T) pueden prepararse espumas con distintos intervalos de densidad aparente.

25 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención, mediante adición de un estabilizador d) con el mezclado de los materiales de partida a) y b) y dado el caso de los coadyuvantes y aditivos e) o una parte de los mismos se obtiene una mezcla de reacción estable. Ésta puede alimentarse a la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, dado el caso tras almacenamiento intermedio largo de manera discrecional. Para ello se añaden a la mezcla de reacción estable dado el caso otros coadyuvantes y aditivos e), el catalizador f), ácido fórmico y dado el caso otros agentes expansores T), la totalidad se mezcla íntimamente y la mezcla que puede espumarse se vierte en un molde abierto o cerrado.

30 Este procedimiento es especialmente ventajoso cuando la proporción de mezcla de los componentes a) y b) no debe variarse. No son necesarios recipientes de almacenamiento, dispositivos de dosificación y alimentaciones a la cabeza mezcladora separados para los componentes a) y b).

35 En otra forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención pueden mezclarse entre sí los materiales de partida a) y c) y dado el caso los coadyuvantes y aditivos e) o una parte de los mismos y pueden llevarse a reacción dentro del intervalo de temperatura de 20 °C a 150 °C, preferentemente de 60 °C a 130 °C. Tras una conversión de cómo máximo el 60 %, preferentemente del 15 % al 30 % de los grupos isocianato introducidos a través del componente a) se interrumpe la reacción mediante adición del estabilizador/agente interruptor d). El producto intermedio estable que se produce según esto puede mezclarse, dado el caso tras almacenamiento intermedio largo de manera discrecional, con el componente b), de manera que se obtiene un estado B líquido a temperatura ambiente. Éste puede alimentarse a la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, dado el caso tras almacenamiento intermedio largo de manera discrecional. Para ello se añaden al estado B dado el caso otros coadyuvantes y aditivos e), el catalizador f), ácido fórmico y dado el caso otros agentes expansores T), la totalidad se mezcla íntimamente y la mezcla que puede espumarse se vierte en un molde abierto o cerrado.

40 Este procedimiento ofrece la ventaja de un estado B de viscosidad superior al inicio de la reacción de espuma. Dependiendo de si se añaden, y en caso positivo, qué coadyuvantes y aditivos e) se añaden, un estado B de viscosidad superior conduce a propiedades de espuma mejoradas. El mezclado posterior del componente a) estable, que ha reaccionado parcialmente con el componente b) ofrece la ventaja de una alta flexibilidad, dado que dependiendo de la necesidad pueden mezclarse distintos componentes b) con el componente a) que ha reaccionado parcialmente para dar distintos estados B estables.

45 Este procedimiento ofrece la ventaja de un estado B de viscosidad superior al inicio de la reacción de espuma. Dependiendo de si se añaden, y en caso positivo, qué coadyuvantes y aditivos e) se añaden, un estado B de viscosidad superior conduce a propiedades de espuma mejoradas. El mezclado posterior del componente a) estable, que ha reaccionado parcialmente con el componente b) ofrece la ventaja de una alta flexibilidad, dado que dependiendo de la necesidad pueden mezclarse distintos componentes b) con el componente a) que ha reaccionado parcialmente para dar distintos estados B estables.

50 En otra forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención pueden mezclarse entre sí los materiales de partida a) a c) y dado el caso los coadyuvantes y aditivos e) o una parte de los mismos y pueden llevarse a reacción dentro del intervalo de temperatura de 20 °C a 150 °C, preferentemente de 60 °C a 130 °C. Tras una conversión de cómo máximo el 60 %, preferentemente del 15 % al 30 % de los grupos isocianato introducidos a través del componente a) se interrumpe la reacción mediante adición de estabilizador/interruptor d). El producto intermedio producido según esto representa a temperatura ambiente un estado B líquido y puede alimentarse a la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, dado el caso tras almacenamiento intermedio largo de manera discrecional. Para ello se añaden al producto intermedio (estado B) dado el caso otros coadyuvantes y aditivos e), el catalizador f), ácido fórmico y dado el caso otros agentes expansores T), la totalidad se mezcla íntimamente y la mezcla que puede espumarse se vierte en un molde abierto o cerrado.

55 Este procedimiento ofrece igualmente la ventaja de un estado B de viscosidad superior al inicio de la reacción de

5 espuma. Si no debe variarse el componente b), puede preferirse este procedimiento en determinados casos al descrito anteriormente. Los componentes a) y b) por regla general de baja viscosidad pueden mezclarse fácilmente y a partir de esto puede prepararse el estado B de viscosidad superior. El componente a) que ha reaccionado parcialmente puede presentar por el contrario, dependiendo de su naturaleza y el grado de la conversión, una viscosidad comparativamente alta, lo que dificulta tanto la realización del procedimiento durante la conversión parcial como el mezclado posterior con el componente b).

Dependiendo de los componentes usados comienza el proceso de expansión en general tras un tiempo de espera de 10 s a 6 min y se finaliza por regla general tras 2-12 min. Las espumas son de célula fina e uniformes.

10 Con el fin de obtener propiedades óptimas es ventajoso realizar un tratamiento de temperatura posterior en el estado espumado definitivo tras la formación de espuma.

En una forma de realización preferente, tras la formación de espuma se realiza en el estado espumado definitivo un tratamiento de temperatura posterior entre 70 °C y 250 °C, preferentemente entre 120 °C y 250 °C, de manera especialmente preferente entre 180 °C y 220 °C.

15 Con el uso de un molde cerrado para la preparación de las espumas de acuerdo con la invención (formación de espuma en molde) puede ser ventajoso sobrellenar el molde con el fin de obtener propiedades óptimas. Sobrellenar significa introducir una cantidad de mezcla que puede espumarse, que en un molde abierto tras la formación de espuma completa ocuparía un volumen mayor que lo que constituye el volumen interno del molde.

Las espumas de acuerdo con la invención son difícilmente inflamables y tienen bajas pérdidas dieléctricas, la estabilidad frente a la humedad y la resistencia a la abrasión así como la procesabilidad en moldes son excelentes.

20 La invención se explicará en más detalle debido a los ejemplos siguientes.

### Ejemplos

En los siguientes ejemplos se refieren todos los porcentajes a porcentajes en peso.

La medición de las densidades aparentes se realizó en dados de espuma (5 x 5 x 5 cm), que se cortaron del centro de la espuma.

25 La medición de las resistencias a la compresión se realizó de acuerdo con la norma DIN EN 826 en dados de espuma (5 x 5 x 5 cm), que se cortaron del centro de la espuma.

### Ejemplo 1

30 Se mezclaron 800 g de una mezcla del 60 % de 2,4'-diisocianatodifenilmetano y del 40 % de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (contenido de NCO = 33,6 %) a 50 °C con 200 g del diglicidiléter de bisfenol A (índice de epóxido = 0,585) y 0,1 ml de dimetilbencilamina y se calentaron a continuación hasta 120 °C. La reacción ligeramente exotérmica mostraba el inicio inmediato de la formación de isocianurato. Tras un tiempo de reacción de 2 horas sin calentamiento externo se enfrió la mezcla de reacción. Mediante esto se ajustó una temperatura interna de aproximadamente 90 °C. De la mezcla de reacción se extrajo una muestra. La muestra tiene un contenido de NCO del 23 % de NCO. Mediante adición de 1,07 g de p-toluenosulfonato de metilo se interrumpió la reacción. 35 a continuación se agitó la mezcla de reacción durante otros 30 min a 120 °C. Se produjo una resina estable en almacenamiento amarilla, transparente, líquida a 20 °C con una viscosidad a 25 °C de 2100 mPas y un contenido de NCO del 21 % (estado B).

### Ejemplo 2

40 Se cargaron 100 g de la resina del ejemplo 1 en un vaso de cartón (diámetro: 10 cm, altura: 24 cm) por medio de un agitador rápido durante 2 minutos con aire. Con agitación adicional se añadieron 5 g de polieterpoliol (índice de OH de 56 mg de KOH/g, F = 2, preparado mediante propoxilación de propilenglicol), 2 g de polieterpolisiloxano (Tegostab B 8411, Evonik) y 1 g de N-[3-(dimetilamino)propil]formamida. Directamente a continuación de esto se añadieron 1,2 g de ácido fórmico (98 - 100 %) y se mezcló íntimamente la mezcla de reacción durante otros 10 s. Se dejó espumar la mezcla de reacción en el vaso de cartón. La espuma se recoció durante 4 h a 200 °C.

45 Densidad aparente: 50 kg/m<sup>3</sup>

### Ejemplo comparativo 3

50 Se cargaron 100 g de la resina del ejemplo 1 en un vaso de cartón (diámetro: 10 cm, altura: 24 cm) por medio de un agitador rápido durante 2 minutos con aire. Con agitación adicional se añadieron 5 g de polieterpoliol (índice de OH de 56 mg de KOH/g, F = 2, preparado mediante propoxilación de propilenglicol), 2 g de polieterpolisiloxano (Tegostab B 8411, Evonik) y 1 g de N-[3-(dimetilamino)propil]formamida. Directamente a continuación de esto se añadió 1,0 g de agua y se mezcló íntimamente la mezcla de reacción durante otros 10 s. Se dejó espumar la mezcla de reacción en el vaso de cartón. La espuma se recoció durante 4 h a 200 °C.

Densidad aparente: 48 kg/m<sup>3</sup>

**Ejemplo comparativo 4**

Se cargaron 100 g de la resina del ejemplo 1 en un vaso de cartón (diámetro: 10 cm, altura: 24 cm) por medio de un agitador rápido durante 2 minutos con aire. Con agitación adicional se añadieron 5 g de polieterpoliol (índice de OH de 56 mg de KOH/g, F = 2, preparado mediante propoxilación de propilenglicol), 2 g de polieterpolisiloxano (Tegostab B 8411, Evonik) y 1 g de N-[3-(dimetilamino)propil]formamida. Directamente a continuación de esto se añadieron 10 g de Solkane® 365/227 93/7 (Solvay Fluor GmbH) y se mezcló íntimamente la mezcla de reacción durante otros 10 s. Se dejó espumar la mezcla de reacción en el vaso de cartón. La espuma se recoció durante 4 h a 200 °C.

Densidad aparente: 48 kg/m<sup>3</sup>

Tabla 1:

	<b>Agente expansor</b>	<b>Densidad aparente [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>Resistencia a la compresión [N/mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Estructura de célula</b>
Ejemplo 2	ácido fórmico	50	0,371	muy fina
Comparación 3	agua	48	0,282	fina
Comparación 4	Solkane®	48	0,293	fina

Una comparación de las resistencias a la compresión con densidades aparentes aproximadamente iguales de las espumas muestra la enorme ventaja de la espuma de acuerdo con la invención en comparación con la espuma expandida con agua conocida por el estado de la técnica y la espuma expandida con Solkane® 365/227 93/7. El uso de agentes expansores físicos a base de hidrocarburos fluorados, tal como por ejemplo Solkane® 365/227 93/7, se conoce por el estado de la técnica. La espuma de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la compresión aproximadamente por encima del 31 % o del 26 % más alta.

**Ejemplo 5**

Se cargaron 1034,5 g de la resina del ejemplo 1 en un vaso de cartón (diámetro: 10 cm, altura: 24 cm) por medio de un agitador rápido durante 2 minutos con aire. Con agitación adicional se añadieron 14,47 g de polieterpoliol (índice de OH de 400 mg de KOH/g, F = 4, preparado mediante propoxilación de o-toluilendiamina), 20,7 g de polieterpolisiloxano (Tegostab B 8485, Evonik) y 10,33 g de N-[3-(dimetilamino)propil]formamida. Directamente a continuación de esto se añadieron 2,1 g de ácido fórmico y se mezcló íntimamente la mezcla de reacción durante otros 10 s. Se transfirió la mezcla de reacción para la formación de espuma en un molde de cartón abierto (20 x 20 x 14 cm). La espuma se recoció durante 4 h a 200 °C.

Densidad aparente: 148 kg/m<sup>3</sup>

**Ejemplo 5a**

El ejemplo 5 se repitió. No se usó el polieterpoliol (índice de OH de 400 mg de KOH/g, F = 4, preparado mediante propoxilación de o-toluilendiamina). Se usaron 1,7 g de ácido fórmico.

Densidad aparente: 142 kg/m<sup>3</sup>

**Ejemplo 6**

Se cargaron 1034,5 g de la resina del ejemplo 1 en un vaso de cartón (diámetro: 10 cm, altura: 24 cm) por medio de un agitador rápido durante 2 minutos con aire. Con agitación adicional se añadieron 14,47 g de polieterpoliol (índice de OH de 400 mg de KOH/g, F = 4, preparado mediante propoxilación de o-toluilendiamina), 20,7 g de polieterpolisiloxano (Tegostab B 8485, Evonik) y 10,33 g de N-[3-(dimetilamino)propil]formamida. Directamente a continuación de esto se añadieron 3,2 g de ácido fórmico y se mezcló íntimamente la mezcla de reacción durante otros 10 s. Se transfirió la mezcla de reacción para la formación de espuma en un molde de cartón abierto (20 x 20 x 14 cm). La espuma se recoció durante 4 h a 200 °C.

Densidad aparente: 86 kg/m<sup>3</sup>

**Ejemplo 6a**

El ejemplo 6 se repitió. No se usó el polieterpoliol (índice de OH de 400 mg de KOH/g, F = 4, preparado mediante propoxilación de o-toluilendiamina). Se usaron 4,2 g de ácido fórmico.

Densidad aparente: 90 kg/m<sup>3</sup>

**Ejemplo comparativo 7 (ejemplo 5 del documento DE 39 38 062 A1)**

Se mezclaron íntimamente 200 partes en peso de la resina del ejemplo 1 con 2 partes en peso de una mezcla de catalizadores A y 1 parte en peso de polieterpolisiloxano (estabilizador de espuma OS 20, Bayer AG) y se dejaron en reposo a temperatura ambiente. Después de que se expandieran los cuerpos de espuma y se gelificaran (en total 9 min), se determinó la densidad aparente.

Densidad aparente: 142 kg/m<sup>3</sup>

De la espuma bruta se cortaron placas de 50 x 50 x 10 mm y estas placas se recoció en una estufa durante respectivamente 4 horas a 80 °C/120 °C/160 °C y durante 5 horas a 250 °C. De estas muestras de espuma se midieron a continuación las resistencias a la compresión a las temperaturas indicadas.

Resistencia a la compresión a 23 °C: 0,90 N/mm<sup>2</sup>

Mezcla de catalizadores A: mezcla de partes en peso iguales de pentametil-dietilentriamina, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dietil-etanolamina y silamorfolina, (actúa al mismo tiempo como agente expansor T).

**Tabla 2:**

	<b>Agente expansor</b>	<b>Densidad aparente [kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>Resistencia a la compresión [N/mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Estructura de célula</b>
Ejemplo 5	ácido fórmico	148	2,38	muy fina
Ejemplo 5a	ácido fórmico	142	2,22	muy fina
Ejemplo 6	ácido fórmico	86	0,91	muy fina
Ejemplo 6a	ácido fórmico	90	1,02	muy fina
Comparación 7	mezcla de catalizadores A	142	0,90	fina

Una comparación de las resistencias a la compresión con densidades aparentes iguales o aproximadamente iguales de las espumas muestra la enorme ventaja de la espuma de acuerdo con la invención (ejemplos 5 y 5a) en comparación con la espuma conocida por el estado de la técnica (comparación 7). La espuma de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la compresión aproximadamente por encima del 140 % o del 160 % más alta, con densidad aparente sólo mínimamente más alta.

Una comparación de las densidades aparentes con resistencias a la compresión similares de las espumas muestra igualmente la enorme ventaja de la espuma de acuerdo con la invención (ejemplos 6 y 6a) en comparación con la espuma conocida por el estado de la técnica (comparación 7). La espuma de acuerdo con la invención tiene con una densidad aparente de 86 kg/m<sup>3</sup> o 90 kg/m<sup>3</sup> una resistencia a la compresión que se obtiene con la espuma conocida por el estado de la técnica sólo a una densidad aparente de aproximadamente el 65 % o el 50 % más alta.

**Ejemplo 8**

Se cargaron 100 g de la resina del ejemplo 1 en un vaso de cartón (diámetro: 10 cm, altura: 24 cm) por medio de un agitador rápido durante 2 minutos con aire. Con agitación adicional se añadieron 5 g de polieterpoliol (índice de OH de 56 mg de KOH/g, F = 2, preparado mediante propoxilación de propilenglicol), 2 g de polieterpolisiloxano (Tegostab B 8411, Evonik) y 1 g de N-[3-(dimetilamino)propil]formamida. Directamente a continuación de esto se añadieron 1,0 g de ácido fórmico y se mezcló íntimamente la mezcla de reacción durante otros 10 s. Se dejó espumar la mezcla de reacción en el vaso de cartón. La espuma se recoció durante 4 h a 200 °C.

Densidad aparente: 60 kg/m<sup>3</sup>

Se midieron las resistencias a la compresión a las temperaturas indicadas.

**Tabla 3:**

<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Resistencia a la compresión [N/mm<sup>2</sup>]</b>
23	0,44
70	0,41
130	0,40
180	0,34
220	0,31

Estos resultados muestran que según el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen espumas estables a altas temperaturas. La espuma tiene incluso a 220 °C aún por encima del 70 % de la resistencia a la compresión a temperatura ambiente.

## REIVINDICACIONES

1. Espumas estables a altas temperaturas que pueden obtenerse mediante reacción de
- 5 a) al menos un poliisocianato orgánico con  
 b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,  
 e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos,  
**caracterizadas porque** la reacción se realiza en presencia de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido.
- 10 2. Espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** la reacción se realiza en presencia d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos.
- 15 3. Espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** se usa ácido fórmico como único agente expansor.
4. Procedimiento para la preparación de espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1 mediante reacción de
- 20 a) al menos un poliisocianato orgánico con  
 b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,  
 e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos,  
**caracterizado porque** la reacción se realiza en presencia de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido con formación de espuma.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 para la preparación de espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la reacción se realiza en presencia d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos.
- 30 6. Procedimiento para la preparación de espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 mediante
- 35 (i) reacción de
- a) al menos un poliisocianato orgánico en presencia  
 c) de una amina terciaria como catalizador para dar un producto intermedio que presenta grupos isocianurato,  
 e
- 40 (ii) interrupción de la reacción de la etapa (i) con una conversión de como máximo el 60 % de los grupos isocianato del isocianato a) mediante adición de una cantidad al menos equivalente a la cantidad de amina c) d) de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos, y
- 45 (iii) mezclado del producto obtenido en (ii) con
- b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato usados inicialmente con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,  
 e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos  
**caracterizado porque** la mezcla obtenida en (iii) se transforma con formación de espuma en el estado espumado mediante (iv) adición de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido.
- 50 7. Procedimiento para la preparación de espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 mediante
- 55

(i) mezclado de

a) al menos un poliisocianato orgánico y

b) al menos un compuesto orgánico que presenta al menos dos grupos epóxido en una cantidad tal que corresponde a una proporción en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos epóxido de 1,2 : 1 a 500 : 1,

(ii) reacción de la mezcla mediante adición

c) de una amina terciaria como catalizador para dar un producto intermedio, e

(iii) interrupción de la reacción con una conversión de como máximo el 60 % de los grupos isocianato del isocianato a) mediante adición de una cantidad d), al menos equivalente a la cantidad de amina c), de un estabilizador del grupo que está constituido por sulfonatos éster orgánicos, yoduro de metilo, sulfato de dimetilo, anhídrido bencenosulfónico, cloruro de ácido bencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, el producto de reacción de la reacción de ácido benceno-sulfónico con epóxidos así como mezclas de los mismos, de modo que se obtiene un estado B estable intermedio del intervalo de viscosidad de 1500 mPas a 20000 mPas a 25 °C,

e) dado el caso en presencia de coadyuvantes y aditivos,

**caracterizado porque** la mezcla obtenida en (iii) se transforma con formación de espuma en el estado espumado mediante adición de ácido fórmico como agente expansor y dado el caso otros agentes expansores químicos y/o físicos T) y un catalizador f) que acelera la reacción de isocianato/epóxido.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 - 7, **caracterizado porque** se usa ácido fórmico como único agente expansor.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 - 8, **caracterizado porque** tras la formación de espuma en el estado espumado se realiza un tratamiento posterior a temperatura entre 70 °C y 250 °C.

10. Uso de las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3 como espuma de relleno para cavidades, como espuma de relleno para el electroaislamiento, como núcleo de construcciones tipo sándwich, para la fabricación de materiales de construcción para usos en interiores y exteriores de cualquier tipo, para la fabricación de materiales de construcción para la construcción de vehículos, de barcos, de aviones y de cohetes, para la fabricación de componentes interiores y exteriores de aviones, para la fabricación de materiales aislantes de cualquier tipo, para la fabricación de placas aislantes, aislamientos de tubos y recipientes, para la fabricación de materiales de absorción acústica, para su uso en compartimentos de motor, para la fabricación de muelas y para la fabricación de aislamientos de alta temperatura y aislamientos difícilmente inflamables.

11. Uso de las mezclas que pueden formar espuma antes de finalizar la formación de espuma para dar la espuma resistente a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para la adhesión de sustratos, para la adhesión de chapas de acero y de cobre, placas de plástico y placas de poli(tereftalato de butileno).

12. Cavidades, electroaislamientos, núcleos de construcciones tipo sándwich, construcciones tipo sándwich, materiales de construcción para usos en interiores y exteriores de cualquier tipo, materiales de construcción para la construcción de vehículos, de barcos, de aviones y de cohetes, componentes interiores y exteriores de aviones, materiales aislantes de cualquier tipo, placas aislantes, aislamientos de tubos y recipientes, materiales de absorción acústica, materiales amortiguadores y aislantes en compartimentos de motor, muelas, aislamientos de alta temperatura y aislamientos difícilmente inflamables, **caracterizados porque** contienen las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 3 o están compuestos de las mismas.

13. Adhesiones de sustratos, adhesiones de chapas de acero y cobre, placas de plástico y placas de poli(tereftalato de butileno), **caracterizadas porque** contienen las espumas estables a altas temperaturas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 o están compuestas de las mismas.