(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 765 181**

(51) Int. Cl.:

***C08G 18/34*** (2006.01)
***C08G 18/78*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2013** **PCT/EP2013/066617**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014** **WO14023796**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2013** **E 13747390 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 2882789**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de espumas de polímeros que comprenden grupos imida**

(30) Prioridad:

**09.08.2012 EP 12179827**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**08.06.2020**

(73) Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**
**Carl-Bosch-Strasse 38**
**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

(72) Inventor/es:

**MÜLLER-CRISTADORO, ANNA y**
**PRISSOK, FRANK**

(74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 765 181 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de espumas de polímeros que comprenden grupos imida.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una espuma de polímero que contiene grupos imida, a la espuma de polímero que puede obtenerse así, al uso de poliisocianatos que contienen grupos imida para su preparación y a su uso.

Las espumas de polímero, tales como espumas de poliuretano y de poliuretano-poliurea basadas en di- o poliisocianatos son conocidas desde hace mucho. Las fases rígidas de poliuretano tienen una temperatura de fusión claramente inferior en comparación con una fase de poliamida rígida lo cual tiene una influencia decisiva sobre el uso de los materiales a altas temperaturas.

También se conoce la reacción de ácidos carboxílicos con isocianatos para formar anhídridos carbámicos mixtos y la reacción adicional parcial para formar amidas. La reacción y su mecanismo se describen, por ejemplo, por R. W. Hoffman en Synthesis 2001, No. 2, 243 - 246 y I. Scott en Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 11, páginas 1251 - 1254,1986.

Los compuestos oligoméricos que utilizan una reacción entre un diisocianato y un ácido dicarboxílico se describen por K. Onder en Rubber Chemistry and Technology, Vol. 59, páginas 615 - 622 y por T. O. Ahn en Polymer Vol. 39, No. 2, páginas 459 - 456, 1998.

El documento EP 0 527 613 A2 describe la preparación de espumas que contienen grupos amida. Estas se preparan por medio de poliisocianatos orgánicos y ácidos orgánicos polifuncionales. Las espumas se preparan por medio de una reacción de adición haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con el producto de reacción de un polioxialquileno y de un componente de ácido policarboxílico orgánico. Los dos grupos isocianato se hacen reaccionar con un compuesto que genera dióxido de carbono. Este compuesto es el producto de reacción de una poliamina de polioxialquileno o de un componente de poliol con un componente de ácido policarboxílico orgánico. El componente de poliamina o poliol de polioxialquileno tiene un peso molecular promedio de 200 a 5000 g/mol. La temperatura de inicio para la reacción es de al menos 150°C, mientras que el tiempo de reacción está en un intervalo de media hora a doce horas.

El documento DE 42 02 758 A1 describe una espuma que contiene uretano y grupos amida que es capaz de prepararse mediante el uso de ácidos polihidroxicarboxílicos que tienen una longitud de cadena de 8 a 200 átomos de carbono. Estos ácidos polihidroxicarboxílicos se preparan convenientemente por apertura de anillo de ácidos grasos insaturados epoxidados con compuestos que contienen grupos hidroxilo, tales como agua, alcohol o ácidos hidroxicarboxílicos. Las densidades aparentes de la espuma oscilan de 33 a 190 kg/m$^3$.

El documento JP 2006-137870 A describe un procedimiento para preparar una espuma de poliamida y la aplicación de esta espuma de poliamida. Un componente de poliisocianato y un componente de ácido policarboxílico de poliéster se hacen reaccionar entre sí, en cuyo caso un óxido de fosfina funge como catalizador. La mezcla de reacción se calienta por lo menos a 170°C.

Las espumas de poliuretano-poliamida conocidas son desventajosas debido a que los materiales de inicio o bien sólo se hacen reaccionar a temperaturas más altas, o no reaccionan entre sí completamente, o la espuma tiene una densidad que no corresponde a las formulaciones de poliuretano estándar.

La Solicitud de patente europea de prioridad anterior presentada el 27 de marzo de 2012, con el número de expediente 12 161 392.1, no publicada, con el título "Procedimiento para la preparación de espumas de poliuretano", describe un procedimiento para preparar una espuma de polímero donde al menos un componente de poliisocianato, al menos un componente de un poliol y al menos un componente de ácido policarboxílico se hacen reaccionar en presencia de un componente base de Lewis como catalizador.

El documento WO 2011/147723 describe materiales de construcción que contienen al menos un caucho y al menos una poliimida, donde la poliimida es un producto de condensación ramificado de al menos un poliisocianato que tiene un promedio de más de dos grupos isocianato por molécula y al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos tres grupos carboxilo por molécula o su anhídrido. La poliimida se utiliza para mejorar la unión de los poliuretanos a los cauchos.

El objeto de la presente invención es proporcionar espumas de polímeros y procedimientos para su preparación, en donde las espumas de polímero son dimensionalmente estables incluso a altas temperaturas en presencia de humedad y/o a altas presiones, por lo que incluso se pueden utilizar en la cercanía del motor, la transmisión o el escape de gases. Las espumas de polímero deben además tener propiedades ventajosas con respecto a la elasticidad sostenida, resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y a tensiones por compresión. La presente invención tiene además por objeto proporcionar una espuma de polímero que tiene grupos de poliamida que pueden obtenerse por reacción de los componentes de diisocianato con componentes de ácidos dicarboxílicos en tiempos breves y, preferiblemente, sin la necesidad de agentes propulsores adicionales.

Con relación al documento EP 12 161 392.1, la presente invención además tiene por objeto mejorar la estabilidad térmica de espumas de polímeros. El documento US 3 562 189 A divulga la preparación de espumas rígidas de poliimida para el aislamiento térmico. En el ejemplo 1 se describe la preparación de una espuma rígida a partir de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico, un poliisocianato, un diol y un agente propulsor. La espuma tiene una espuma de 45 g/L.

Los objetos se logran, de acuerdo con la presente invención, por un procedimiento para preparar una espuma de polímero que comprende la reacción de los componentes A a C en presencia del componente D y opcionalmente E, o un de prepolímero que contiene grupos de isocianato de los componentes A y B con el componente C en presencia del componente D y opcionalmente E, cuya cantidad total da el 100 % en peso,

(A) 35 a 65 % en peso de al menos un componente de poliisocianato A,

donde 10 a 100 % en peso del componente A es un producto de condensación, que contiene grupos de poliimida, de al menos un componente de poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos COOH por molécula o su anhídrido,

(B) 5 a 50 % en peso de al menos un componente B de poliol,

(C) 1 a 59 % en peso de al menos un componente C de ácido policarboxílico, y

(D) 0,01 a 3 % en peso de al menos un componente D de base de Lewis,

(E) 0 a 5 % en peso de al menos un componente E estabilizador de espuma,

donde la reacción se efectúa con liberación de dióxido de carbono. Pueden incluirse otros ingredientes en la mezcla de reacción además de los componentes A a D y opcionalmente E.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque mediante la reacción de un grupo de ácido carboxílico con un grupo isocianato se forma un anhídrido mixto de ácido carbámico que reacciona adicionalmente para formar una amida. Mediante la disociación de $CO_2$ de los anhídridos carbámicos utilizando bases de Lewis como catalizadores pueden obtenerse las espumas de polímero a una velocidad similar a, por ejemplo, espumas de polímero a base de poliuretano. Dado que durante esta reacción se libera el gas de propulsión de los componentes mismos, la reacción puede efectuarse en ausencia virtual o completa de agua y agente propulsor.

La espuma de polímero puede tener diferentes propiedades. Puede ser una espuma rígida o una espuma flexible, por ejemplo. La espuma de polímero puede ser preferiblemente una espuma rígida de polímero.

En el contexto de la presente invención, por una espuma de polímero rígida puede entenderse que, al preparar la espuma de polímero rígida, se presenta un cambio de volumen de la mezcla de reacción hasta que la reacción haya finalmente terminado, incluso después de que haya terminado la reacción principal, ya que la matriz de espuma es todavía viscosa y el gas puede continuar su expansión dentro de la espuma. En tal caso, la espuma de polímero puede presentar ventajosamente celdas/cavidades dentro de la espuma de polímero y también en la superficie de la espuma de polímero.

Las espumas de polímero rígido de la presente invención preferiblemente pueden tener una tensión compresiva al 10 % de compresión de no menos de 80 kPa, más preferiblemente no menos de 150 kPa y aún más preferiblemente no menos que 180 kPa. La espuma de polímero rígida puede tener preferiblemente, además, un contenido de celdas cerradas según DIN ISO 4590 de no menos de 70 % y preferiblemente por encima de 85 %. Otros detalles relativos a espumas de polímeros rígidas preferidas de la presente invención aparecen en "Kunststoffhandbuch, Vol. 7, Polyurethane", editorial Carl Hanser Verlag, 3ra edición 1993, capítulo 6. También puede hacerse referencia a DIN 7726 para espumas de poliuretano.

Según la invención, por medio del empleo del componente de base de Lewis como un acelerador o catalizador en la reacción es posible llevar a cabo la poliadición y la policondensación de manera uniforme y a una velocidad alta de modo que se efectúe simultáneamente no sólo la acumulación de peso molecular y la gelificación del polímero resultante, sino también la formación de espuma expansiva, especialmente debido al dióxido de carbono liberado para formar una espuma estable y uniforme que luego se solidifica. Según la invención se ha encontrado que es suficiente el uso de un componente base de Lewis para ambas reacciones elementales y que las reacciones se ajustan entre sí de manera tal que la generación de gas y la formación de espuma se asocien simultáneamente con un aumento de la viscosidad que conduce a una formación uniforme de espuma. Si la viscosidad se ha incrementado ya demasiado, la formación de espuma puede perjudicarse. Si, durante la formación de espuma, el aumento de la viscosidad es todavía insuficiente y/o no ha comenzado gelificación en lo más mínimo, el gas generado es capaz de elevarse a través del polímero líquido y escapar del mismo y/o acumularse en la superficie, de modo que no surge una estructura de espuma uniforme. Estos problemas se superan en el procedimiento de la presente invención y da lugar a una espuma de polímero que tiene una distribución uniforme de celdas a través de toda la sección transversal de la espuma de polímero.

Además, según la invención se ha encontrado que, al utilizar los componentes en las cantidades de la presente invención, la formación de dióxido de carbono es suficiente para preparar una espuma de polímero adecuada, de modo que no tienen que adicionarse agentes de expansión externos. Cuando se desea una espuma de menor densidad, sin embargo, también pueden ser utilizados adicionalmente agentes de expansión externos. Es preferible prescindir de la adición de agentes de expansión externos. Del mismo modo, de acuerdo con la presente invención, en gran medida o completamente se evita cualquier adición de agua a la mezcla de reacción o la presencia de agua en la mezcla de reacción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en gran medida o completamente libre de agua, es decir, en ausencia de agua. Preferiblemente no hay agua en la mezcla de reacción.

El uso de un producto de condensación, que contiene grupos de poliimida, de al menos un componente de poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos tres grupos carboxilo por molécula o su anhídrido en calidad de parte o reemplazo del componente A de poliisocianato es posible mejorar de nuevo la estabilidad térmica de las espumas formadas.

Los componentes individuales utilizados de acuerdo con la presente invención se dilucidan con mayor detalle más adelante.

El componente A de poliisocianato tal como se utiliza de acuerdo con la presente invención contiene de 10 a 100 % en peso, preferiblemente de 50 a 100 % en peso y especialmente de 70 a 100 % en peso de un producto de condensación que contiene grupos de poliimida y que resulta de la condensación de al menos un componente poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos tres grupos carboxilo por molécula o su anhídrido en calidad de componente A2, así como de 0 a 90 % en peso, preferiblemente de 0 a 50 % en peso y especialmente de 0 a 30 % en peso de un componente de poliisocianato A1 que no contiene grupos de poliimida.

El componente de poliisocianato A2 puede derivarse haciendo reaccionar el componente de poliisocianato A1 con al menos un ácido carboxílico que tiene al menos tres grupos carboxilo por molécula o su anhídrido. Por lo tanto, primero se describe el componente de poliisocianato A1 y a continuación su conversión con los ácidos policarboxílicos en el componente de poliisocianato A2 que contiene grupos de poliimida.

En el contexto de la presente invención, por al menos un componente de poliisocianato (también designado como componente A1 en el presente documento) se entienden isocianatos aromáticos y/o alifáticos polifuncionales, por ejemplo, diisocianatos.

El componente de poliisocianato A1 puede tener ventajosamente una funcionalidad con respecto a los grupos isocianato en un intervalo de 1,8 a 5,0, más preferiblemente una funcionalidad de 1,9 a 3,5 y con máxima preferencia una funcionalidad de 2,0 a 3,0.

Es preferible que los isocianatos polifuncionales adecuados contengan en promedio de 2 a no más de 4 grupos NCO. Los ejemplos de isocianatos adecuados son diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), derivados de diisocianato de difenildimetilmetano, diisocianato de di- y tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 4,4-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros de diisocianato de tolueno (TOI), opcionalmente mezclados, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianatos clorados y bromados, diisocianatos que contienen fósforo, 4,4-diisocianatofenilperfluoroetano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato de hexano (HDI), diisocianato de diciclohexilmetano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de etileno, éster etílico de ácido ftálico-bis-isocianato, también poliisocianatos con átomos de halógeno reactivos, tales como 2,4-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, 4,4 min-difenildiisocianato de éter de 3,3-biscloromethilo.

Otros diisocianatos importantes son diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y diisocianato de ácido graso dimérico.

Diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado ($H_{12}$MDI) y diisocianato de metilendifenilo polimérico son particularmente adecuados; el diisocianato de metilendifenilo polimérico tiene ventajosamente una funcionalidad de al menos 2,2.

En el contexto de otra forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el componente A1 tiene un peso molecular promedio en un intervalo de 100 g/mol a 750 g/mol, ventajosamente un peso molecular promedio de 130 g/mol a 500 g/mol y especialmente un peso molecular promedio de 250 g/mol a 450 g/mol.

Para preparar el componente de poliisocianato A2, el componente de poliisocianato A1 puede ser sometido a otra reacción de condensación con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos tres grupos carboxilo por molécula o su anhídrido en cuyo caso resulta un producto de condensación que contiene grupos de poliimida. El ácido policarboxílico utilizado para esto también se denomina componente A2b, mientras que el componente de poliisocianato A2a empleado puede corresponder al componente de poliisocianato A1.

Se seleccionan ácidos policarboxílicos A2b a partir de ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos que tienen preferiblemente al menos tres grupos COOH por molécula, o los anhídridos correspondientes, preferiblemente si están

presentes en forma de bajo peso molecular, es decir, en forma no polimérica. También se incluyen tales ácidos policarboxílicos que tienen tres grupos COOH donde dos grupos de ácido carboxílico están presentes como un anhídrido y el tercero está presente como un ácido carboxílico libre.

En una forma de realización preferida de la presente invención, un ácido policarboxílico que tiene al menos 4 grupos COOH por molécula, o el correspondiente anhídrido, se selecciona como el ácido policarboxílico A2b.

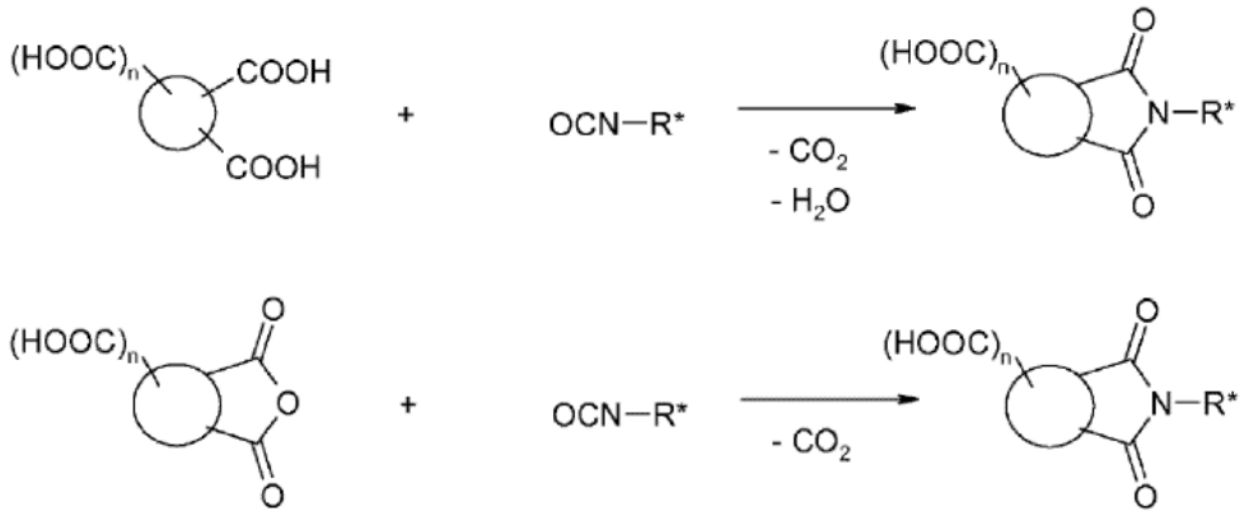
Son ejemplos de ácidos policarboxílicos A2b y anhídridos de los mismos: ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico y dianhídrido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (ácido trimésico), preferiblemente ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico), anhídrido trimelítico y principalmente ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico) y dianhídrido de ácido 1,2,4,5-Bencenotetracarboxílico (dianhídrido piromelítico), ácido 3,3',4,4"-benzofenontetracarboxílico, dianhídrido 3,3',4,4"-benzofenontetracarboxílico, además ácido bencenohexacarboxílico (ácido melítico) y anhídridos del ácido melítico.

Los ácidos policarboxílicos y anhídridos adecuados son, además, ácido melofánico y anhídrido melofánico, ácido 1,2,3,4-bencenotetracarboxílico y dianhídrido 1,2,3,4-bencenotetracarboxílico, ácido 3,3,4,4-bifeniltetracarboxílico y dianhídrido 3,3,4,4-bifeniltetracarboxílico, ácido 2,2,3,3-bifeniltetracarboxílico y dianhídrido 2,2,3,3-bifeniltetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico y dianhídrido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-naftalentetracarboxílico y dianhídrido 1,2,4,5-naftalentetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-naftalentetracarboxílico y dianhídrido 2,3,6,7-naftalentetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-decahidronaftalentetracarboxílico y dianhídrido 1,4,5,8-decahidronaftalentetracarboxílico, ácido 4,8-dimetil-1,2,3,5,6,7-hexahidronaftalen-1,2,5,6-tetracarboxílico y dianhídrido 4,8-dimeti 1-1,2,3,5,6,7-hexahidronaftalen-1,2,5,6-tetracarboxílico, ácido 2,6-dicloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico y dianhídrido 2,6-dicloronaftalen-1 ,4,5,8-tetracarboxílico, ácido 2,7-dicloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico y dianhídrido 2,7-dicloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-tetracloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico y dianhídrido 2,3,6,7-tetracloronaftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico, ácido 1,3,9,10-fenanetrentetracarboxílico y dianhídrido 1,3,9,10-fenantrentetracarboxílico, ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico y dianhídrido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico, bis(2,3-dicarboxifenil)metano y dianhídrido bis(2,3-dicarboxifenil)metano, bis(3,4-dicarboxifenil)metano y dianhídrido bis(2,3-dicarboxifenil)metano, bis(3,4-dicarboxifenil)metano y dianhídrido bis(3,4-dicarboxifenil)metano, 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)metano y dianhídrido 1,1-bis(2,3-dicarboxifenil)etano, 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano y dianhídrido 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano, 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano y dianhídrido 1,1-bis(3,4-dicarboxifenil)etano, 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano y dianhídrido 2,2-bis(2,3-dicarboxifenil)propano, 2,3-bis(3,4-dicarboxifenil)propano y dianhídrido 2,3-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, bis-(3,4-carboxifenil)sulfona y dianhídrido bis(3,4-carboxifenil)-sulfona, éter de bis(3,4-carboxifenilo) y dianhídrido éter de bis(3,4-carboxifenilo), ácido etilenotetracarboxílico y dianhídrido etilenotetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y dianhídrido 1,2,3,4-butantetracarboxílico, ácido 1,2,3,4-ciclopentantetracarboxílico y dianhídrido 1,2,3,4-ciclopentantetracarboxílico, ácido 2,3,4,5-pirrolidinatetracarboxílico y dianhídrido 2,3,4,5-pirrolidinatetracarboxílico, ácido 2,3,5,6-pirazinatetracarboxílico y dianhídrido 2,3,5,6-pirazinatetracarboxílico, ácido 2,3,4,5-tiofentetracarboxílico y dianhídrido 2,3,4,5-tiofentetracarboxílico.

Según la presente invención, es preferible el uso de ácido piromelítico o su anhídrido.

En una forma de realización de la presente invención, se utilizan los anhídridos de US 2,155,687 o US 3,277,117 para sintetizar el componente A2.

Cuando se condensan entre sí poliisocianato A2a y ácido policarboxílico A2b, preferiblemente en presencia de un catalizador, se forma un grupo imida con la eliminación de $CO_2$ y $H_2O$. Cuando en lugar de ácido policarboxílico A2b se utiliza el anhídrido correspondiente, se forma un grupo imida con la eliminación de $CO_2$.



En estas ecuaciones de reacción, el residuo R* de poliisocianato A2a representa el residuo de poliisocianato A2a que no tiene que especificarse en forma adicional y n es un número mayor o igual 1, por ejemplo, 1 en el caso de un ácido tricarboxílico o 2 en el caso de un ácido tetracarboxílico, mientras que $(HOOC)_n$ puede ser sustituido por un grupo anhídrido de la fórmula C(=O)-O-C(=O).

En una forma de realización de la presente invención se utiliza poliisocianato A2a mezclado con al menos un diisocianato, por ejemplo, con diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. En una variante particular se utiliza poliisocianato A2a mezclado con el diisocianato correspondiente, por ejemplo, HDI trimérico con diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona trimérico con diisocianato de isoforona o diisocianato de difenilmetano polimérico (MDI polimérico) con diisocianato de difenilmetano.

En una forma de realización de la presente invención se utiliza ácido policarboxílico A2b mezclado con al menos un ácido dicarboxílico o con al menos un anhídrido dicarboxílico, por ejemplo, con ácido ftálico o anhídrido ftálico.

Los componentes A2a y A2b se utilizan preferiblemente en una relación en peso que oscila de 20:1 a 1:1, más preferiblemente de 10:1 a 2:1 y especialmente de 7:1 a 3:1.

Para realizar el procedimiento de síntesis (según la invención) puede emplearse poliisocianato (A2a) y ácido policarboxílico (A2b) o anhídrido (A2b) de preferencia en una relación de mezcla tal que la fracción molar de grupos NCO en relación con los grupos COOH se encuentra en el intervalo de 1:3 a 3:1 y preferiblemente 1:2 a 2:1. En tal caso, un grupo anhídrido de la fórmula CO-O-CO cuenta como dos grupos COOH.

El componente A2 tiene preferiblemente un peso molecular Mw en el intervalo de 1000 a 200.000 g/mol.

El componente A2 tiene preferiblemente al menos dos grupos imida por molécula y más preferiblemente al menos tres grupos imida por molécula.

El componente A2 puede estar compuesto de moléculas estructural y molecularmente uniformes o de una mezcla de moléculas de estructura molecular diferente. Por ejemplo, la polidispersidad $M_w/M_n$ puede ser no menor de 1,4; puede encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de 1,4 a 50 y preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 10. La polidispersidad se puede determinar por métodos conocidos, especialmente por cromatografía de permeación en gel (GPC). Polimetacrilato de metilo (PMMA), por ejemplo, es un estándar adecuado para esto.

El componente A2 puede contener, además de los grupos imida que están presentes en el andamiaje de polímero, grupos funcionales dispuestos en el extremo o de lado, que pueden ser grupos de anhídrido o ácido, así como grupos NCO libres o bloqueados.

Por medio de este componente de poliisocianato puede lograrse idealmente una alta densidad de enlaces amida por unidad del polímero que se prepara en el procedimiento de la presente invención. Esto hace que sea posible la generación de una fase rígida que tiene propiedades ventajosas. Las amidas tienen puntos de fusión y temperaturas de descomposición más altos que los uretanos. Las espumas de polímero rígidas que tienen una mayor proporción de enlaces amida tienen, por lo tanto, igualmente un punto de fusión más alto y una temperatura de descomposición más alta y por lo tanto son especialmente adecuadas para aplicaciones de alta temperatura, por ejemplo, como material aislante en el compartimento del motor de un vehículo a motor. La presencia de enlaces imida proporciona una mejora adicional en la estabilidad térmica. El componente A2 tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de 1000 a 10.000 g/mol y más preferiblemente de 2000 a 5.000 g/mol.

En el procedimiento de la presente invención se efectúa la reacción de 35 a 75 % en peso de al menos un componente de poliisocianato A, preferiblemente de 40 - 70 % en peso de al menos un componente de poliisocianato A y más preferiblemente de 50 - 65 % en peso de al menos un componente de poliisocianato A. Más particularmente, el componente A puede contactarse con los respectivos componentes B, C y D y opcionalmente E, juntos, en forma sucesiva o primero con cada uno. Por ejemplo, los componentes A y B se pueden hacer reaccionar para preparar un prepolímero que contiene grupos isocianato. El prepolímero a su vez tiene una funcionalidad de isocianato preferiblemente de 2,5 a 3.

En el contexto de la presente invención, por al menos un componente de poliol B (también designado aquí componente B) se entienden aquí compuestos orgánicos que tienen dos o más grupos hidroxilo libres. Los compuestos están preferiblemente libres de otros grupos funcionales o grupos reactivos, tales como grupos ácidos. Preferiblemente, el componente B de poliol es un poliol de poliéter o un poliol de poliéster. Son ejemplos de los mismos un polioxialquileno, un polioxialquenilo, un diol de poliéster, un poliesterol, un glicol de poliéter, especialmente un glicol de polipropileno, un polietilenglicol, un polipropilenglicol, un polipropilenetilenglicol, o mezclas de los mismos. Por una mezcla puede entenderse, por ejemplo, un copolímero, pero también una mezcla de los polímeros. El componente de poliglicol tiene preferiblemente un peso molecular promedio de 200 g/mol a 6000 g/mol, especialmente un peso molecular promedio de 250 g/mol a 3000 g/mol y más preferiblemente un peso molecular promedio de 300 g/mol a 800 g/mol.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el componente B tiene un número de OH de 10 mg de KOH/g a 1000 mg de KOH/g. Más particularmente, el componente B puede tener un número de OH de 30 mg KOH/g a 500 mg KOH/g.

Los componentes A y (B + C) se pueden utilizar en una relación molar de grupos isocianato del componente A a grupos reactivos de isocianato, tales como grupos hidroxilo o ácido carboxílico de los componentes B y C en el intervalo de preferiblemente 10:1 a 1:2, más preferiblemente de 5:1 a 1:1,5 y especialmente de 3:1 a 1:1.

La proporción del componente B en las mezclas de reacción puede ser preferiblemente de 10 a 30 % en peso y especialmente de 15 a 20 % en peso.

En el contexto de la presente invención, por al menos un compuesto de ácido policarboxílico, preferentemente un componente de ácido dicarboxílico (también denominado componente C), se entiende un compuesto orgánico que tiene al menos o exactamente dos grupos carboxilo, -COOH, o un anhídrido de ácido del mismo. Los grupos carboxilo pueden estar unidos a residuos alquilo o cicloalquilo o a residuos aromáticos. Pueden ser ácidos policarboxílicos alifáticos, aromáticos, aralifáticos o alquilaromáticos, que también pueden contener heteroátomos, especialmente átomos de nitrógeno y otros grupos funcionales, por ejemplo, grupos hidroxilo o grupos ceto. El componente de ácido poli- o dicarboxílico puede utilizarse en los procedimientos de la presente invención de 5 a 50 % en peso, ventajosamente en un intervalo de 10 a 30 % en peso y más preferiblemente en un intervalo de 15 al 20 % en peso en la reacción. Preferiblemente, el componente C no contiene ningún grupo hidroxilo además de los grupos carboxilo. Por lo tanto, preferiblemente no se incluyen ácidos polihidroxicarboxílicos. Puede ser particularmente ventajoso el uso de ácidos poli- o dicarboxílicos que tienen exclusivamente grupos carboxilo y/o anhídridos de los mismos como grupos funcionales. Del mismo modo, pueden utilizarse, por ejemplo, en otra variante, sales o ésteres del componente C, por ejemplo, la sal formada por el carboxilato y el ion de un metal alcalinotérreo. Preferiblemente, en la reacción están presentes grupos ácidos libres. Son ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados ácidos alcanopolicarboxílicos de $C_{3-12}$ o ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico o ácidos dicarboxílicos superiores, que también puede ser sustituidos con alquilo de $C_{1-3}$. Los ejemplos de ácidos poli- o dicarboxílicos aromáticos adecuados son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico. Además, se toman en consideración ácidos poli- o dicarboxílicos alifáticos insaturados, tales como ácido fumárico o ácido maleico y ácidos dicarboxílicos que contienen grupos ceto, tal como ácido oxalacético.

Es preferible emplear el componente C en la reacción al menos parcialmente disuelto en el componente B, de preferencia completamente disuelto. De esta manera, a la reacción o, respectivamente, a la mezcla de reacción también pueden incorporarse de manera sencilla ácidos policarboxílicos que son sólidos a la temperatura de reacción.

En el contexto de la presente invención, por al menos un componente base de Lewis (aquí también denominado componente D), puede entenderse un compuesto capaz de proporcionar pares de electrones, por ejemplo, de acuerdo con el significado de la expresión "base de Lewis" en química. Preferiblemente, el par de electrones libres está en un compuesto orgánico, pero también puede estar unido a un metal o a un compuesto organometálico.

La base de Lewis se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 1 % en peso y más preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el componente base de Lewis se selecciona del grupo que consiste de N-metilimidazol, melamina, guanidina, ácido cianúrico, diciandiamida o sus derivados. Idealmente, la base de Lewis es capaz de generar la formación de un carboxilato del ácido carboxílico, de manera que este puede reaccionar rápidamente con el componente de diisocianato. La base de Lewis igualmente funge como un catalizador para la eliminación de $CO_2$ en la reacción del componente de diisocianato con el componente de ácido dicarboxílico. Un efecto sinérgico puede resultar en forma particular y ventajosa a partir de la formación del carboxilato y de la eliminación de $CO_2$ utilizando la base de Lewis, de modo que sólo se necesita un catalizador o acelerador.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la reacción se efectúa en presencia de al menos un estabilizador de espuma E, y el estabilizador E contiene preferiblemente un copolímero de siloxano. Este copolímero de polisiloxano se selecciona preferiblemente del grupo que contiene copolímeros de poliéter-polisiloxano, tal como copolímero de poliéter de polidimetilsiloxano.

La proporción de componente E es de 0 a 5 % en peso, preferiblemente de 0 a 3 % en peso y especialmente de 0 a 1 % en peso. Cuando se utiliza conjuntamente estabilizador como componente E, su proporción es preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, más preferiblemente de 0,3 a 3 % en peso y especialmente de 0,5 a 1 % en peso.

Las cantidades totales de los componentes A a E dan 100 % en peso. Esto significa que en la mezcla de reacción pueden estar presentes, pero no tienen que estar presentes, otros componentes distintos de A a E. Los datos cuantitativos de los componentes A a E están estandarizados con respecto a su suma total.

El procedimiento para preparar una espuma de polímero puede llevarse a cabo a una temperatura de inicio en el intervalo de al menos 15°C a un máximo de 100°C, más preferiblemente de al menos preferiblemente 15°C a un máximo de 80°C, especialmente a una temperatura de inicio de al menos 25°C a un máximo de 75°C y más preferiblemente a una temperatura de inicio de al menos 30°C a un máximo de 70°C. La reacción de los componentes mencionados anteriormente puede llevarse a cabo a presión atmosférica. De esta manera puede reducirse el consumo de energía, por ejemplo, en la preparación de la espuma de polímero. De igual manera es posible eludir la influencia

desventajosa de una temperatura más alta en la formación de combustión de núcleo, y la generación de gas/formación de espuma y aumento de la viscosidad se corresponden entre sí, como se describió anteriormente.

La temperatura del reactor y de la mezcla de reacción se ajusta a la temperatura a la que se inicia la reacción. La temperatura puede elevarse en el transcurso de la reacción. Típicamente, el recipiente donde tiene lugar la reacción no se calienta o enfría por separado, y así el calor de reacción se disipa en el ambiente a través de las paredes del recipiente o el aire. Puesto que se efectúa una aceleración de la reacción por medio del componente de base de Lewis utilizado en el procedimiento de la presente invención, en donde la base de Lewis funge como catalizador, el procedimiento de la presente invención proporciona una reacción más completa y rápida entre los componentes de diisocianato y componentes de ácido dicarboxílico para formar un componente de amida. En tal caso, ventajosamente, la reacción no tiene que llevarse a una temperatura elevada, tal como se describe en el documento EP 0 527 613 A2, por ejemplo.

En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo con ácidos dicarboxílicos de cadena corta y di- o poliisocianatos. Esto puede hacer posible la generación de copolímeros de bloque, por ejemplo.

En el contexto de una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción para formar la espuma de polímero comienza después de al menos 3 a 90 segundos, especialmente después de 5 a 70 segundos y más preferiblemente después de 5 a 40 segundos. El inicio de la reacción significa aquí que los componentes A, B, C y D reaccionan para formar el o los productos correspondientes después de que han sido puestos en contacto uno con el otro. Ventajosamente, no se necesita operar aquí con componentes o reactores externamente calentados.

En el contexto de otra forma de realización del procedimiento según la invención, la densidad de la espuma de polímero es preferiblemente de 8 g/l a 200 g/l, más preferiblemente de 10 g/l a 70 g/l y especialmente de 15 g/l a 45 g/l. De esta manera puede lograrse ventajosamente una densidad de espuma que es difícil de obtener solo con los poliuretanos. Pero, idealmente, se pueden utilizar componentes de diisocianato y, por lo tanto, condiciones asimismo similares en la preparación.

El presente compuesto proporciona además una espuma de polímero derivada a partir de poliisocianatos que contienen al menos 10 % en peso de productos de condensación que contienen grupos de poliimida y que resultan de la condensación de al menos un poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos COOH por molécula o su anhídrido, polioles o un prepolímero que contiene grupos isocianato del mismo y también ácidos policarboxílicos como monómeros, que contienen grupos uretano, imida y amida en la cadena principal de polímero y que tienen preferiblemente una densidad de espuma de 8 g/l a 200 g/l.

Otro objeto de la invención es el uso de poliisocianatos que contienen al menos 10 % en peso de productos de condensación que contienen grupos de poliimida resultantes de la condensación de al menos un poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos COOH por molécula o su anhídrido, para la preparación de espumas de polímero.

En el contexto de la presente invención, por un producto de poliadición, se entiende un producto de reacción química, donde los reactivos reaccionan entre sí, aunque sin la formación de subproductos de bajo peso molecular como, por ejemplo, agua o $CO_2$ en la formación de uretano, por ejemplo. En el contexto de la presente invención, por un producto de policondensación se puede entender un producto que, en la reacción de dos reactivos, proporciona al menos un producto de bajo peso molecular, por ejemplo, dióxido de carbono, en la formación de amida. Por consiguiente, por reacción de policondensación puede entenderse que un componente poliglicol con un componente de diisocianato forman un producto de poliadición y un componente de ácido dicarboxílico puede (reaccionar) con el componente de diisocianato con la formación de un anhídrido carbámico y una reacción adicional para formar un compuesto de amida, con la formación de $CO_2$.

Otro objeto de la presente invención es el uso de la espuma de polímero de la presente invención para el aislamiento térmico o como material de construcción.

Para el aislamiento térmico, el uso se lleva cabo preferentemente en la preparación de aparatos de refrigeración o congelación, aparatos para preparación o de almacenamiento de agua caliente o partes de los mismos, o para el aislamiento térmico de edificios, vehículos o aparatos.

En especial en las aplicaciones anteriores, la espuma de polímero de la presente invención, la capa aislante térmica en los dispositivos o aparatos, edificios o vehículos se forma mediante la espuma del polímero según la invención. Mediante la espuma de polímero de la presente invención también se puede formar la totalidad de la carcasa o revestimientos exteriores de aparatos, edificios o vehículos.

Como un material de construcción, la espuma de polímero según la invención se utiliza preferiblemente como núcleo de espuma para la preparación de materiales composite tipo sándwich. Los materiales composite tipo sándwich de este tipo tienen normalmente un núcleo de una espuma de polímero y un casco trincado o revestimiento de madera,

metal o preferiblemente un plástico reforzado con fibra de vidrio. El plástico del revestimiento o casco trincado se selecciona aquí libremente. Frecuentemente se trata de resinas epóxicas o de poliéster.

Los materiales composite tipo sándwich de este tipo se utilizan preferentemente en los sectores de automoción, construcción naval, construcción de edificios o industria eólica.

Según la invención, por vehículos se entienden vehículos aéreos, terrestres o acuáticos, especialmente aviones, principalmente aeronaves, automóviles o barcos.

Otras aplicaciones de las espumas según la invención son conocidas por el experto en la materia.

Los ejemplos que siguen ilustran con mayor detalle la invención:

**Ejemplos:**

Los pesos moleculares en los ejemplos que siguen se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC). Polimetacrilato de metilo (PMMA) sirvió como estándar. El disolvente utilizado era dimetilacetamida (DMAc). El contenido de NCO se determinó por espectroscopia de IR.

Las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, a menos que se indique lo contrario.

Preparación de MDI-imida

Un matraz de cuatro bocas de 4 L, equipado con embudo de goteo, condensador de reflujo, termómetro interno y tubo de teflón, se cargó inicialmente con 100 g de dianhídrido 1,2,4,5- bencenotetracarboxílico (0,64 moles) disuelto en 1500 ml de acetona, y se añadió 0,1 g de agua. Luego, a 20°C se adicionaron gota a gota 465 g de diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico (diisocianato de metilendifenileno) que tiene una masa molar promedio de 337 g/mol y una funcionalidad de 2,5 (es decir, 2,5 grupos de isocianato por molécula) (1,38 mol). La mezcla se calentó a 55°C con agitación y se agitó a reflujo a esta temperatura durante otras 6 horas. Después, la mezcla se diluyó adicionando 1000 g de diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico y se calentó a 55°C con agitación. La mezcla se agitó a reflujo a 55°C durante otras seis horas. Posteriormente, la acetona se separó por destilación a presión atmosférica durante un período de una hora. Al final de la destilación, el residuo así obtenido se separó por arrastre con nitrógeno a 70°C y 200 mbares. Se obtuvo una MDI-imida que tiene una funcionalidad de isocianato de 27 % (medida vía IR).

$M_n$ = 3200 g/mol, $M_w$ = 4850 g/mol

$M_w/M_n$ = 1,5

La MDI-imida así obtenida se utilizó a continuación para preparar la espuma de polímero en el Ejemplo 1.

Preparación de espumas de polímero

En los ejemplos a continuación se muestra la preparación y propiedades de las espumas de polímero. Los materiales de la presente invención se produjeron en el laboratorio utilizando un mezclador vertical. A menos que se indique lo contrario, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (22°C) como la temperatura de inicio; es decir que los componentes se hicieron reaccionar a temperatura ambiente en un reactor o recipiente de temperatura no controlada, y el calor de reacción se disipó en el medio ambiente sin otros auxiliares.

Las siguientes espumas de polímero se prepararon en el laboratorio, de acuerdo con la tabla 1. Los componentes de ácidos dicarboxílicos sólidos a temperatura ambiente primero se fundieron y se disolvieron en el componente de poliol. La reacción de la mezcla de diol-ácido dicarboxílico con un poliisocianato según el Ejemplo 1 se efectuó con una MDI-imida. Se produjeron cubos de espuma que tenían un volumen de 20 l los cuales se sometieron posteriormente a pruebas mecánicas. La composición de las sustancias de inicio y también los resultados de las pruebas se presentan en la tabla 1 y en las tablas 2 y 3.

Además de la espuma de polímero de la invención según el Ejemplo 1, a partir de composiciones conocidas se prepararon dos espumas de polímero hasta ahora usuales como Ejemplos Comparativos 1 y 2. Esto requirió el uso de mezclas de varios polioles y mezclas de múltiples catalizadores para dar espumas de polímeros utilizables.

Mediante el procedimiento según la invención ya no se requiere una multiplicidad tal de componentes de poliol y catalizador. Se obtuvieron espumas de polímero que tienen propiedades sobresalientes con un solo componente de poliol y con apenas un solo catalizador, como se desprende de las tablas a continuación.

Tabla 1

| | Ejemplo 1 | Comparativo 1 | Comparativo 2 |
|---|---|---|---|
| Ácido 1 | 18,1 | | |
| Ácido 2 | | 0,6 | |
| Poliol 1 | 18,1 | | 7,5 |

| | Ejemplo 1 | Comparativo 1 | Comparativo 2 |
|---|---|---|---|
| Poliol 2 | | 18,3 | |
| Poliol 3 | | 5,7 | |
| Poliol 4 | | 3 | |
| Poliol 5 | | | 22,9 |
| Poliol 6 | | | 2,2 |
| Poliol 7 | | | 6,7 |
| Iso 1 | | | 58,3 |
| Iso 2 | | 57,6 | |
| MDI-Imida | 62,9 | | |
| Estabilizante 1 | 0,7 | | |
| Estabilizante 2 | | 0,8 | |
| Estabilizante 3 | | | 0,2 |
| Estabilizante 4 | | | 0,5 |
| Catalizador 1 | 0,2 | | 0,1 |
| Catalizador 2 | | 0,9 | |
| Catalizador 3 | | 0,5 | |
| Catalizador 4 | | | 0,2 |
| Propulsor 1 | | 3,0 | |
| Propulsor 2 | | | 1,5 |
| Aditivo | | 9,5 | |

Los significados son:

Ácido 1: ácido pentanodioico M=132 g/mol

Ácido 2: 85 partes de ácido metanoico en 15 partes de agua

Poliol 1: Polipropilenglicol con peso molecular promedio (MW) de 420 g/mol

Poliol 2: Poliesterdiol (ácido ftálico-diol de poliéster de ácido oleico) con una masa molar media de 600 g/l

Poliol 3: Poliesterol (ácido ftálico-diol de poliéster de ácido oleico) con una masa molar media de 510 g/l y una funcionalidad media de 2,2

Poliol 4: Polietilenglicol con peso molecular promedio (MW) de 600 g/mol

Poliol 5: Polipropilenglicol con peso molecular promedio (MW) de 500 g/mol

Poliol 6: Polipropilenglicol con peso molecular promedio (MW) de 1040 g/mol

Poliol 7: Polipropilenglicol con peso molecular promedio (MW) de 1070 g/mol

Aditivo: fosfato de tri 2-cloroisopropilo

Propulsor 1: n-Pentano

Propulsor 2: Agua

Iso 1: diisocianato de metilendifenileno polimérico con una masa molar media de 337 g/mol y una funcionalidad de 2,7

Iso 2: diisocianato de metilendifenileno polimérico con una masa molar media de 362 g/mol y una funcionalidad de 2,8

MDI-Imida: Poliimida a base de dianhídrido bencenotetracarboxílico y diisocianato de metilendifenileno polimérico con un contenido libre de isocianato de 27 %, preparado tal como se ha descrito anteriormente

Estabilizante 1: copolímero de poliéter-polisiloxano

EEstabilizante 2: copolímero de poliéter-polidimetilsiloxano

EEstabilizante 3: copolímero de silicona-glicol

EEstabilizante 4: copolímero de poliéter-polidimetilsiloxano

Catalizador 1: 1-Metilimidazol

Catalizador 2: 30 partes de bis-(2-dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol

Catalizador 3: 40 partes formiato de potasio, 6 partes de agua, 54 partes de monoetilenglicol

Catalizador 4: N,N-Dimetilciclohexilamina

Ejemplo 1 (según la invención)

100 partes de diácido pentanodioico y 100 partes de polipropilenglicol que tiene un MW de 420 g/mol se calentaron en conjunto por encima de 100°C en una cabina de calentamiento hasta el derretimiento de todo el ácido pentandioico. Luego, esta mezcla de ácido-poliol se homogeneizó y se enfrió a 60°C antes de mezclarse con 4 partes de copolímero de poliéter-polisiloxano y 0,8 partes de 1-metilimidazol. Después de la adición de 347 partes de MDI-imida, preparada como se ha descrito anteriormente a base de dianhídrido bencenotetracarboxílico y diisocianato de metilendifenileno polimérico se efectuó un mezclado vigoroso con el agitador de laboratorio durante 7 segundos. Inmediatamente a continuación, el sistema se vertió en un molde de cubo, donde fue sometido a la formación de espuma expansiva. Se tomaron muestras de ensayo de la espuma de poliamida-poliuretano preparada de este modo y se sometieron a ensayos mecánicos/térmicos.

Ejemplo 1 comparativo

Los componentes de acuerdo con la tabla 1 en la columna de Comp. 1 con la excepción de iso 2 se pesaron conjuntamente de manera proporcional a un tamaño de lote total de 350 partes y luego se homogeneizaron. Esta mezcla se revolvió vigorosamente con 490 partes de iso 2 utilizando un agitador de laboratorio y luego se vertieron en el molde de cubo. La espuma rígida se elevó en el molde y se dejó en este hasta su curado completo.

Ejemplo 2 comparativo

Los componentes de acuerdo con la tabla 1 en la columna de Comp. 2 con la excepción de iso 1 se pesaron conjuntamente de manera proporcional a un tamaño de lote total de 400 partes y luego se homogeneizaron. Esta mezcla se revolvió vigorosamente con 680 partes de iso 1 utilizando un agitador de laboratorio y luego se vertieron en el molde de cubo. La espuma rígida se elevó en el molde y se dejó en este hasta su curado completo.

Propiedades de los productos obtenidos

Tabla 2

| | Ejemplo 1 | Comparativo 1 | Comparativo 2 |
|---|---|---|---|
| Densidad | 27 | 48 | 39 |
| Resistencia a compresión | 0,19 | 0,12 | 0,09 |
| Compresión | 6 | 10 | 12 |
| Densidad peso volumétrico núcleo [kg/m$^3$]<br>Resistencia a compresión [N/mm$^2$] según DIN 53421/DIN EN ISO 604<br>Compresión [ %] según DIN 53421/DIN EN ISO 604 | | | |

De la Tabla 2 puede reconocerse la espuma de los ejemplos según la invención tiene una mayor resistencia a la compresión en un intervalo de densidad similar. Los valores de compresión también son mejores en la espuma según la invención.

Tabla 3

| | Ejemplo 1 | Comparativo 1 | Comparativo 2 |
|---|---|---|---|
| Densidad | 27 | 48 | 39 |
| TGA | 290 | 214 | 185 |
| Densidad peso volumétrico núcleo [kg/m$^3$]<br>TGA análisis termogravimétrico [°C] según DIN EN ISO 11358 Evaluación sobre la base de valor absoluto a 95 % de la masa de muestra de partida | | | |

En el análisis termogravimétrico, la espuma de la invención demuestra ser térmicamente más estable que las espumas rígidas de densidad similar/comparable.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de una espuma polimérica, el cual comprende la reacción de los componentes A a C en presencia del componente D y opcionalmente E o de un prepolímero, que contiene grupos isocianato, de los componentes A y B con el componente C en presencia del componente D y opcionalmente el componente E, cuya cantidad total da 100 % en peso,

(A) 35 a 65 % en peso de al menos un componente poliisocianato A, en donde 10 a 100 % en peso del componente A es un producto de condensación, que contiene grupos de poliimida, de al menos un componente poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos COOH por molécula o su anhídrido,

(B) 5 a 50 % en peso de al menos un componente poliol B,

(C) 1 a 59 % en peso de al menos de un componente de ácido policarboxílico C y

(D) 0,01 a 3 % en peso de al menos componente base de Lewis D,

(E) 0 a 5 % en peso de al menos un componente E estabilizante de espuma,

en donde la reacción se efectúa con liberación de dióxido de carbono.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente poliol B presenta un peso molecular promedio de 200 g/mol a 6000 g/mol, en donde el peso molecular se determina tal como se indica en la descripción.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la espuma de polímero es una espuma de polímero rígida.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente B presenta un número OH de 10 mg de KOH/g a 1000 mg de KOH/g.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la espuma de polímero presenta una densidad de espuma de 8 g/l a 200 g/l.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente D de base de Lewis se selecciona de N-metilimidazol, melamina, guanidina, ácido cianúrico, diciandiamida y sus derivados o mezclas de los mismos, principalmente N-metilimidazol.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un componente E estabilizante que comprende un copolímero de siloxano.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el componente poliol B es poliol de poliéter o poliol de poliéster.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la reacción, el componente C se emplea disuelto en el componente B.

10. Espuma de polímero que puede obtenerse según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Espuma de polímero que se deriva de

poliisocianatos, los cuales son, en al menos 10 % en peso, productos de condensación, que contienen grupos poliimida, de al menos un poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos COOH por molécula o su anhídrido,

de polioles

o de un prepolímero de los mismos el cual contiene grupos isocianato, y también de ácidos policarboxílicos en calidad de monómeros, presenta grupos uretano, imida y amida en la cadena principal del polímero y tiene preferentemente una densidad de espuma de 8 g/l a 200 g/l.

12. Uso de poliisocianatos que son, en al menos 10 % en peso, productos de condensación, que contienen grupos poliimidas, de al menos un poliisocianato con al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos COOH por molécula o su anhídrido, y de al menos un ácido policarboxílico, para la preparación de espumas de polímero rígidas.

13. Uso de la espuma de polímero según la reivindicación 10 o 11 para el aislamiento térmico o como material de construcción.

14. Uso según la reivindicación 13 para la preparación de aparatos de refrigeración o de congelación, aparatos para la preparación o almacenamiento de agua o partes de los mismos, o para el aislamiento térmico de edificios, vehículos o aparatos.

15. Uso según la reivindicación 13 como espuma de núcleo de materiales composite tipo sándwich.