

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 698**

51 Int. Cl.:
C08G 77/04 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10160540 .0**
96 Fecha de presentación: **21.04.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2261273**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES QUE CONTIENEN COPOLÍMEROS DE POLIÉTERES Y POLISILOXANOS.**

30 Prioridad:
20.05.2009 DE 102009003274

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2012

73 Titular/es:
Evonik Goldschmidt GmbH
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es:
Henning, Frauke;
Schiller, Carsten;
Dudzik, Horst;
Emmrich, Eva;
Terheiden, Annegret;
Glos, Martin;
Knott, Wilfried y
Eilbracht, Christian

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 375 698 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

Composiciones que contienen copolímeros de poliéteres y polisiloxanos

El presente invento se refiere a unas composiciones que contienen copolímeros de poliéteres y siloxanos, que están constituidos sobre la base de siloxanos ramificados con funciones de SiH, teniendo por lo menos uno de los copolímeros de poliéteres y siloxanos un radical -OR₈ con **R₈** = un radical alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, que está unido a un átomo de silicio, a procedimientos para la producción de espumas de poliuretano, en los que estas composiciones se emplean como agentes estabilizadores de espumas, a espumas de poliuretanos, que contienen estas composiciones, así como a la utilización de estas espumas de poliuretanos.

Estado de la técnica:

En el caso de la producción de espumas de poliuretanos se emplean frecuentemente copolímeros de poliéteres y polisiloxanos, que se pueden subdividir en dos clases de agentes estabilizadores. Desde hace mucho tiempo se conocen copolímeros de poliéteres y polisiloxanos, en los que los poliéteres están unidos a través de un enlace SiOC a la cadena del polisiloxano. La preparación se efectúa mediante reacción de unos poliéteres que tienen funciones hidroxilo, facultativamente con cloro-siloxanos en una reacción de sustitución, o con alcoxi-siloxanos en una reacción de transesterificación. Este conjunto de productos se distingue de manera especialmente ventajosa por un amplio espectro de elaboraciones y por una alta actividad, es decir que dentro de un amplio intervalo de concentraciones del agente estabilizador se obtienen unos materiales espumados de poliuretanos con una estructura de celdillas finas, con el deseado carácter de celdillas abiertas/cerradas, y que están exentos de defectos en la espuma. Debido a estas propiedades, los agentes estabilizadores de PU (acrónimo de poliuretanos) del conjunto de productos con SiOC son ampliamente empleables en un gran número de formulaciones. Es desventajosa la restringida estabilidad frente a la hidrólisis del enlace SiOC, lo que conduce a que los agentes estabilizadores, así como en particular sus mezclas o formulaciones, no se puedan almacenar durante un prolongado período de tiempo. Una desventaja adicional de los agentes estabilizadores con SiOC es su moderada solubilidad en formulaciones de polioles, con lo que se puede llegar al enturbiamiento o incluso a fenómenos de separación de la receta de polioliol completamente formulada. Este problema aparece en particular en el caso de usos y aplicaciones de espumas duras, en cuyos casos se exigen muchas veces una solubilidad y una estabilidad frente a la separación de las mezclas previamente formuladas a base de polioles, de catalizadores, de agua o agentes de expansión, del agente estabilizador de espumas y eventualmente de otros aditivos, que se comercializan como sistemas de espumas de poliuretanos prestos para el uso.

Con el fin de contrarrestar la deficiente estabilidad en almacenamiento, se desarrolló una segunda clase de copolímeros de poliéteres y polisiloxanos, en la que los poliéteres son unidos al polisiloxano por medio de enlaces SiC estables frente a la hidrólisis. La preparación se efectúa mediante una hidrosililación catalizada por metales nobles de alil-poliéteres con hidrógeno-siloxanos. Los agentes estabilizadores de PU del conjunto de productos con SiC se distinguen, adicionalmente a su muy buena estabilidad en almacenamiento, por una alta solubilidad en formulaciones de polioles. Sin embargo, en el caso del empleo en usos de espumas blandas calientes, no se presenta el amplio espectro de elaboraciones que es conocido para los agentes estabilizadores con SiOC, puesto que la cantidad empleada del agente estabilizador se tiene que mantener constante dentro de un estrecho intervalo, con el fin de conseguir unas propiedades constantemente buenas de la espuma.

El documento de patente de los EE.UU. 3796676 se refiere a unos polisiloxanos en agentes estabilizadores de espumas de PUR y divulga unos polisiloxanos con una unidad de Q y un radical de un poliéter.

Una misión del presente invento fue, por lo tanto, la puesta a disposición de un agente estabilizador de espumas, que reúna en un solo producto las ventajas de los agentes estabilizadores con SiOC y de los agentes estabilizadores con SiC, sin tener las desventajas de ambas clases de productos. Se busca un agente estabilizador de espumas de poliuretanos, que tenga de manera preferida una alta actividad con un amplio espectro de elaboraciones y una alta estabilidad frente al envejecimiento.

Sorprendentemente, se encontró por fin que las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 resuelven el problema planteado por esta misión. Las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 contienen unos poli(ésteres alcoxicos de ácidos orgánicos de silicio) de acuerdo con la fórmula I. Esto es sorprendente para un experto en la especialidad y no es previsible, puesto que las funciones de ésteres alcoxicos situadas junto a un polisiloxano modificado con radicales orgánicos dan lugar a un rendimiento variable del aditivo debido en la mayoría de los casos a una degradación hidrolítica, lo que restringe la estabilidad en almacenamiento.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es una composición de acuerdo con la reivindicación 1. Asimismo son objetos del presente invento unas espumas de poliuretanos y un procedimiento para la producción de espumas de poliuretanos que tienen la composición conforme al invento, o respectivamente en el que se emplea la composición conforme al invento. Además, constituyen un objeto del presente invento la utilización de las espumas de poliuretanos conformes al invento o respectivamente las espumas de poliuretanos producidas conforme al invento. Otros objetos del invento están caracterizados por la siguiente descripción y por el contenido de las reivindicaciones principales y las reivindicaciones subordinadas.

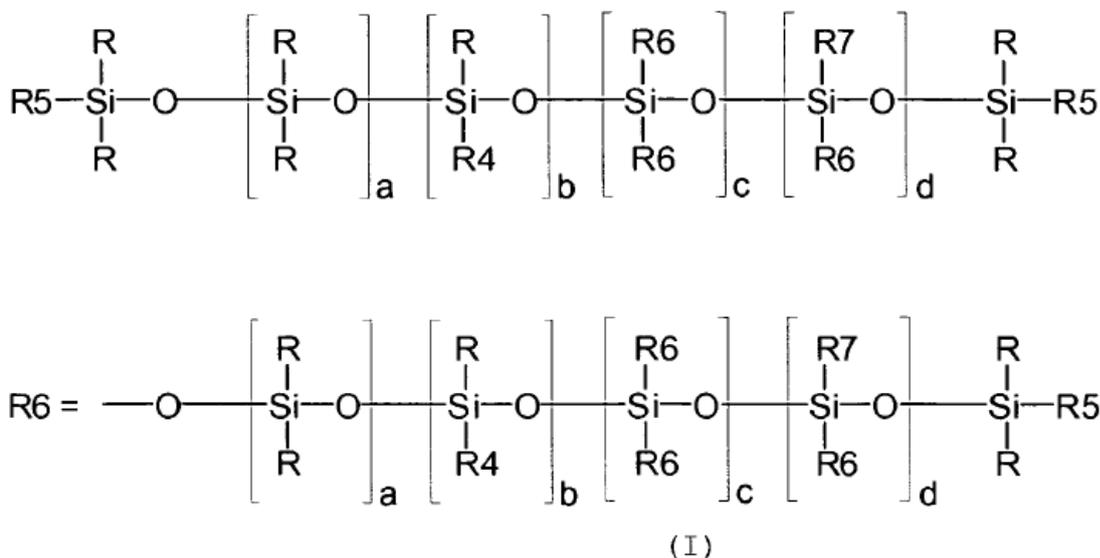
La composición conforme al invento tiene la ventaja de que ella es estable en almacenamiento y de que sus propiedades estabilizadoras de espumas permanecen conservadas también en mezcla con unos sistemas de polioles previamente formulados, inclusive el agua y los catalizadores durante un prolongado período de tiempo. Además, la composición conforme al invento tiene una alta actividad como agente estabilizador de espumas, simultáneamente con un amplio espectro de elaboraciones y una buena solubilidad en sistemas de poliuretanos.

El procedimiento conforme al invento tiene la ventaja de que las mezclas previamente formuladas a base de polioles, de catalizadores, de agua o agentes de expansión, del agente estabilizador y eventualmente de otros aditivos adicionales, que se comercializan como sistemas de espumas de poliuretanos prestos para el uso, soportan los períodos de tiempo de almacenamiento que son usuales en el comercio sin ningún empeoramiento de las propiedades de las espumas. Por el contrario, en el caso del empleo de agentes estabilizadores con SiOC, la capacidad de almacenamiento no es garantizada por causa de la degradación hidrolítica del agente estabilizador de las espumas. Una ventaja adicional consiste en que las precisiones de la adición dosificada del agente estabilizador, debidas al amplio espectro de elaboraciones, por regla general no se hacen apreciables por un empeoramiento de las propiedades de las espumas, lo que sería de temer en el caso de los clásicos agentes estabilizadores con SiC.

La espuma de poliuretano que no es conforme al invento tiene la ventaja de que presenta una calidad constantemente alta, es decir una estructura de celdillas especialmente finas con especialmente pocos defectos de la espuma (rechupes, fisuras, consolidaciones).

Las composiciones conformes al invento, el procedimiento para la producción de las espumas de poliuretanos, las espumas de poliuretanos propiamente dichas, así como sus utilizaciones, se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin que el invento deba de estar limitado a estas formas ejemplificativas de realización. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstos/as no sólo deben abarcar los correspondientes intervalos o conjuntos de compuestos, que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y conjuntos parciales de compuestos, que se pueden obtener por retirada de unos valores (intervalos) o compuestos individuales. Si dentro del marco de la presente descripción se citan unos documentos, entonces su contenido deberá pertenecer completamente al contenido de divulgación del presente invento.

Las composiciones conformes al invento se distinguen porque ellas contienen unos compuestos de la fórmula general (I).



en la que

los **a** son, independientemente entre sí, de 0 a 500,

los **b** son, independientemente entre sí, de 0 a 60,

los **c** son, independientemente entre sí, de 0 a 10, de manera preferida 0 o de > 0 a 5,

los **d** son, independientemente entre sí, de 0 a 10, de manera preferida 0 o de > 0 a 5,

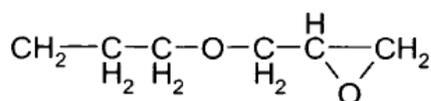
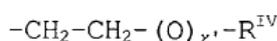
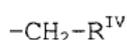
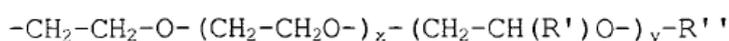
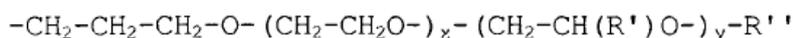
con la condición de que por cada molécula de la fórmula general (I) el valor de $\Sigma c + \Sigma d$ ha de ser ≥ 1 , y de que el número medio Σd de las unidades de T y el número medio Σc de las unidades de Q por cada molécula en cada caso no ha de ser mayor que 50, el número medio Σa de las unidades de D por cada molécula no ha de ser mayor que

2.000 y el número medio Σb de las unidades de siloxi, que llevan los **R4** por cada molécula no ha de ser mayor que 100,

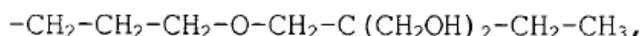
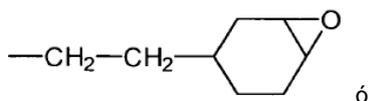
5 los **R** son, independientemente entre sí, por lo menos un radical tomado entre el conjunto formado por los radicales hidrocarbilo lineales, cíclicos o ramificados, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados con 1 hasta 20 átomos de C, pero de manera preferida son un radical metilo,

los **R5** son, independientemente entre sí, **R4**, -OR8 o **R**,

los **R4** son, independientemente entre sí, -OR8 o un radical orgánico distinto de **R**, de manera preferida son -OR8



10



en las que

x es de 0 a 100, de manera preferida > 0, en particular de 1 a 50,

15 **x'** es 0 o 1,

y es de 0 a 100, de manera preferida > 0, en particular de 1 a 50,

20 los **R'** significan, independientemente entre sí, un grupo alquilo o arilo con 1 hasta 12 átomos de C, que está eventualmente sustituido, por ejemplo con radicales alquilo, radicales arilo o radicales halógeno-alquilo o halógeno-arilo, pudiendo presentarse dentro de un radical **R4** y/o de una molécula de la fórmula I unos sustituyentes **R'** que son diferentes entre sí, y

los **R''** significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R''' con **R'''** = un radical alquilo, un grupo -CH₂-O-R', un grupo alquilarilo, tal como p.ej. un grupo bencilo o el grupo -C(O)NH-R',

25 **R^{IV}** es un radical hidrocarbilo lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido, p.ej. sustituido con halógenos, que tiene de 1 hasta 50, de manera preferida de 9 hasta 45, preferiblemente de 13 hasta 37 átomos de C,

30 los **R7** pueden ser, independientemente entre sí, **R**, **R4**, -OR8 y/o un radical funcional orgánico, saturado o insaturado, sustituido con heteroátomos, escogido entre el conjunto formado por los radicales alquilo, arilo, cloroalquilo, cloroarilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, acriloxiarilo, acriloxialquilo, metacriloxialquilo, metacriloxipropilo o vinilo,

los **R8** son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, de manera preferida un radical metilo, etilo o isopropilo,

35 con la condición de que por lo menos un sustituyente tomado entre los **R4**, **R5** y **R7** no ha de ser **R**, y de que ha de estar contenido por lo menos un compuesto de la fórmula general (I), en el que por lo menos uno de los radicales **R4**, **R5** o **R7** es un radical -OR8 y en el que, promediado por todos los compuestos de la fórmula (I) que están contenidos en la composición, como máximo 20 % en moles de los radicales **R4**, **R5** o **R7** han de ser iguales a

-OR8. De manera preferida, promediado por todos los compuestos de la fórmula (I) que están contenidos en la composición, de 0,1 a 10 % en moles de los radicales **R4**, **R5** o **R7** son del tipo -OR8. La proporción molar de radicales alcoxi -OR8 se define según la fórmula (I) como la proporción molar de los radicales -OR8 en la suma de los radicales **R4**, **R5** y **R7**.

5 Los radicales **R8** son radicales alquilo con 1 a 10 átomos de carbono de manera preferida por lo menos en un 10 % en moles, de manera preferida por lo menos en un 50 % en moles, de manera especialmente preferida por lo menos en un 90 % en moles y de manera muy especialmente preferida por completo. De manera especialmente preferida, **R8**, por consiguiente, no es hidrógeno.

10 Las diferentes unidades de monómeros de los eslabones indicados en las fórmulas (cadenas de siloxanos o respectivamente una cadena de poli(oxialquileno)) pueden estar estructuradas en forma de bloques unas con otras con un número arbitrario de bloques y estar sujetas a una secuencia arbitraria o a una distribución estadística. Los índices utilizados en las fórmulas se han de considerar como valores medios estadísticos.

15 Las composiciones conformes al invento pueden contener otras sustancias adicionales. En particular, las composiciones conformes al invento pueden contener otros aditivos o agentes coadyuvantes, tales como los que se emplean en el caso de la producción de espumas de poliuretanos. Unos preferidos aditivos o agentes coadyuvantes, que pueden tener las composiciones conformes al invento, se escogen de manera preferida entre los convencionales agentes estabilizadores con SiOC y con SiC, agentes orgánicos estabilizadores de las espumas, agentes tensioactivos, agentes de nucleación, aditivos refinadores de celdillas, agentes abridores de celdillas, agentes reticulantes, agentes emulsionantes, agentes ignifugantes, agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, biocidas, pastas colorantes, materiales de carga sólidos, catalizadores amínicos, catalizadores metálicos, polioles, y/o sustancias tamponadoras.

Además, puede ser ventajoso que la composición conforme al invento contenga un disolvente, en particular un disolvente orgánico, de manera preferida un disolvente escogido entre el conjunto formado por glicoles, compuestos alcoxilados y aceites de procedencia sintética y/o natural.

25 Los compuestos de la fórmula (I) que están contenidos en la composición, se pueden obtener de manera preferida mediante el recurso de que en primer lugar se preparan unos siloxanos ramificados, con funciones de SiH, líquidos (observados a una temperatura de 25 °C y a una presión de 101.325 Pa), haciendo reaccionar en una etapa del procedimiento primeramente una mezcla, que contiene

a) uno o varios siloxanos con funciones SiH,

30 b) uno o varios siloxanos exentos de funciones SiH y

c) uno o varios tetraalcoxisilanos

y/o

d) uno o varios trialcoxisilanos

35 mediando adición de agua y en presencia de por lo menos un catalizador sólido a base de un ácido de Brönstedt, que se escoge entre el conjunto formado por los intercambiadores de iones de carácter ácido. La reacción se puede efectuar apoyándose en el procedimiento descrito en el documento de solicitud de patente alemana DE 102008041601. Al documento mencionado se hace referencia expresa.

40 El procedimiento se tiene que llevar a cabo en este caso de tal manera que la reacción no sea completa, por lo que se obtengan unos productos de siloxanos ramificados, que todavía tengan grupos alcoxi. Esto se puede conseguir p.ej. interrumpiendo la reacción antes de haberse alcanzado la conversión química completa, o empleando las sustancias de partida en unas relaciones inferiores a las estequiométricas, de tal manera que no todos los grupos alcoxi de los alcoxisilanos puedan ser convertidos químicamente. En particular, se utiliza una relación molar del agua a los grupos alcoxi que es menor que 1 por 1, se prefiere especialmente una relación molar del agua a los grupos alcoxi que es menor que 0,5 por 1.

45 El procedimiento preferido prescinde de manera preferida totalmente de la presencia de disolventes, que no son miscibles con agua en iguales partes en peso, sin que se produzca una separación de fases. En particular, en el procedimiento conforme al invento, no se emplean como disolventes ni alcanos ni compuestos aromáticos.

50 Puede ser ventajoso que en el procedimiento, en lugar de agua, se añada una mezcla de agua y de uno o varios disolventes orgánicos, que son miscibles con agua en iguales partes en peso, sin que se produzca una separación de fases. De esta manera, se puede conseguir una mejor compatibilización y por consiguiente una mejor mezcladura a fondo del agua con los siloxanos y silanos. Sin embargo, también se puede conseguir una buena mezcladura a fondo mediante el recurso de que el agua sea añadida mediando una mezcladura a fondo especialmente buena por medios mecánicos, o de que el agua sea aportada en forma de vapor a la mezcla de silanos y siloxanos, p.ej. por introducción de vapor de agua en forma de burbujas en la mezcla.

Los radicales **R8** son radicales alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono de manera preferida en por lo menos un 10 % en moles, de manera preferida en por lo menos un 50 % en moles, de manera especialmente preferida en por lo menos un 90 % en moles y de manera muy especialmente preferida en su totalidad. De manera especialmente preferida, por consiguiente, **R8** no es hidrógeno.

5 Por el concepto de "grado medio de ramificación **k**" dentro del marco del presente invento se entiende la relación entre el número de unidades de **M** y **M^H** y las unidades de **T** y **Q** ($M + M^H / (T + Q)$). La denominación de las unidades corresponde a la nomenclatura reconocida internacionalmente, tal como se puede consultar también p.ej. en Thieme Römpp Online, editorial Georg Thieme Verlag, 2008. De acuerdo con esta nomenclatura, **M** es = $R_3SiO_{1/2}$, **D** es = $R_2SiO_{2/2}$, **T** es = $RSiO_{3/2}$ y **Q** es = $SiO_{4/2}$, realizándose que los **R** son radicales orgánicos. Con **M^H** se designa a una
10 unidad, en la que uno de los radicales **R** es un átomo de hidrógeno. Con **D^H** se designa a una unidad, en la que uno de los radicales **R** es un átomo de hidrógeno. La determinación del grado de ramificación se efectúa por puesta en relación de las integrales de las áreas de superficies de los picos en un espectro de ^{29}Si -RMN, que son asignados a las respectivas unidades.

15 Los siloxanos ramificados con funciones de SiH, que se han obtenido con el procedimiento preferido, de manera preferida los siloxanos ramificados con funciones de SiH de la fórmula (II) pueden ser unos tales en los que las funciones de SiH están situadas siempre en los extremos, siempre en las cadenas laterales o pueden estar dispuestas de un modo mixto en los extremos y en las cadenas laterales.

20 Como siloxanos con funciones de SiH se pueden emplear unos tales en los que las funciones de SiH en el siloxano están situadas siempre en los extremos, siempre en las cadenas laterales o están dispuestas de un modo mixto en los extremos y en las cadenas laterales. Como siloxanos con funciones de SiH se pueden emplear p.ej. poli(metil-hidrógeno-siloxanos) lineales, tales como por ejemplo el HMS-993 de la entidad Gelest Inc., poli(dimetil-metil-hidrógeno-siloxanos) lineales, tales como, por ejemplo, los HMS-031 y/o HMS-071 de la entidad Gelest Inc., α,ω -dihidrógeno-poli(dimetil-siloxanos), tales como, por ejemplo, el 1,1,3,3-tetrametil-disiloxano y/o el 1,1,3,3,5,5-hexametil-trisiloxano, oligómeros de más alto peso molecular, tales como, por ejemplo, los DMS-H03 y/o DMS-H11
25 de la entidad Gelest Inc., poli(metil-hidrógeno-siloxanos) cíclicos, tales como, por ejemplo, el tetrametil-ciclotetrasiloxano o el pentametil-ciclopentasiloxano y poli(dimetil-metil-hidrógeno-siloxanos) cíclicos tales como, por ejemplo, el heptametil-ciclotetrasiloxano y/o el nonametil-ciclopentasiloxano, o mezclas de éstos. Como siloxanos con funciones de SiH se emplean de manera especialmente preferida el 1,1,3,3-tetrametil-disiloxano, los DMS-H03, HMS-993 (en cada caso de la entidad Gelest Inc.) y el pentametil-ciclopentasiloxano.

30 Como siloxanos exentos de funciones de SiH se pueden emplear p.ej. poli(dimetilsiloxanos) lineales, tales como, por ejemplo, el hexametil-disiloxano, o poli(dimetilsiloxanos) cíclicos, tales como, por ejemplo, el octametil-ciclotetrasiloxano y/o el dexametil-ciclopentasiloxano. De manera preferida, se emplean el hexametil-disiloxano y el dexametil-ciclopentasiloxano.

35 En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, se emplean uno o varios tetraalcoxisilanos y uno o varios trialcoxisilanos. En una forma especialmente preferida de realización del procedimiento conforme al invento se emplean uno o varios trialcoxisilanos y ningún tetraalcoxisilano.

40 Como tetraalcoxisilanos se pueden emplear en principio todos los tetraalcoxisilanos, en particular el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano o el tetraisopropoxisilano o sus condensados. Como tetraalcoxisilanos se pueden emplear aquéllos en los que los radicales alcoxi son todos iguales, todos diferentes o en parte iguales. Se prefiere especialmente la utilización del tetraetoxisilano.

45 Como trialcoxisilanos se pueden emplear en principio todos los trialcoxisilanos, en particular aquéllos en los que los radicales alcoxi son todos iguales, todos diferentes o en parte iguales. Se prefiere especialmente la utilización de trietoxisilanos, de manera preferida alquil-trietoxisilanos, tales como, por ejemplo, metil-trietoxisilano, etil-trietoxisilano, n-propil-trietoxisilano, isobutil-trietoxisilano, pentil-trietoxisilano, hexil-trietoxisilano, octil-trietoxisilano, hexadecil-trietoxisilano, n-octadecil-trietoxisilano, alquil-trialcoxisilanos, en particular alquil-trietoxisilanos, que contienen halógenos o pseudohalógenos, tales como, por ejemplo, cloropropil-trietoxisilano, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil-trietoxisilano, nonafluoro-1,1,2,2-tetrahidrohexil-trietoxisilano, 3-ciano-propil-trietoxisilano, trialcoxisilanos, en particular trietoxisilanos, con grupos funcionales, tales como, por ejemplo, 3-metacriloxi-propil-trietoxisilano, 3-mercapto-propil-trietoxisilano, 5-(bicicloheptenil)-trietoxisilano, aril-trialcoxisilanos, en particular aril-trietoxisilanos, tales como, por ejemplo, fenil-trietoxisilano, (p-clorometil)fenil-trietoxisilano, N-(3-trietoxisilil-propil)-4,5-dihidroimidazol o dihidro-3-[3-(trietoxisilil)propil]furano-2,5-diona.
50

De manera preferida, se emplean exclusivamente los eductos (es decir productos de partida) a) hasta d), que en condiciones normales se presentan como un líquido.

55 Las proporciones de las unidades de trialquilsiloxi que terminan las cadenas, en particular las unidades de trimetil-siloxi (unidades de **M**) y/o las unidades de dialquil-hidrógeno-siloxi, en particular las unidades de dimetil-hidrógeno-siloxi (unidades de **M^H**), las unidades de dialquil-alcoxi-siloxi (unidades de **M^{OR}**), en particular las unidades de dimetil-etoxi-siloxi (unidades de **M^{OEt}**), de las unidades de dialquil-siloxi que prolongan las cadenas, en particular las unidades de dimetil-siloxi (unidades de **D**) y/o las unidades de alquil-hidrógeno-siloxi, en particular las unidades de

metil-hidrógeno-siloxi (unidades de D^H), las unidades de alquil-alcoxi-siloxi (unidades de D^{OR}), en particular las unidades de metil-etoxi-siloxi (unidades de D^{OEt}), así como de las unidades de siloxi que ramifican las cadenas (unidades de Q), y eventualmente de las unidades de alquil-siloxi ramificadoras (unidades de T) y/o de las unidades de T sustituidas con grupos funcionales, pueden variar dentro de un amplio intervalo. La relación molar de la suma de las unidades de M y de las unidades de M^H a las unidades de Q es de manera preferida de 4:1 a 1,8:1. Si se aumenta la cantidad molar de las unidades de Q en relación con las unidades de M o respectivamente de M^H por encima de esta relación límite, se pueden obtener eventualmente desde unos geles hasta unas resinas macromoleculares, fuertemente reticulados/as, indeseados/as. La relación molar de la suma de las unidades de M y de M^H a las unidades de T es de manera preferida de 3:1 a 1:1. Si se aumenta la cantidad molar de las unidades de T en relación con la de las unidades de M- o respectivamente de M^H más allá de esta relación límite, se pueden obtener eventualmente desde unos geles hasta unas resinas macromoleculares, fuertemente reticulados/as, indeseados/as.

La mezcla de reacción se puede obtener mediante una mezcladura arbitraria de los componentes. De manera preferida, primeramente se mezclan los siloxanos con funciones de SiH, los siloxanos exentos de funciones de SiH, los tetraalcoxisilanos y eventualmente los trialcoxisilanos o respectivamente los trialcoxisilanos sustituidos.

De manera preferida, después de la mezcladura de las sustancias de partida, por lo tanto de los siloxanos con funciones de SiH, de los siloxanos exentos de funciones de SiH y de los tetra- y eventualmente trialcoxisilanos, se añade por lo menos un catalizador a base de un ácido de Brönstedt para efectuar la catálisis de la hidrólisis y de la condensación. El catalizador se puede añadir directamente a la mezcla de reacción de un modo completo o parcial o se puede añadir dosificadamente durante la reacción en un orden de sucesión arbitrario.

De manera preferida, primeramente se mezclan las sustancias de partida, luego se añade el catalizador y a continuación se añade el agua o respectivamente la mezcla acuosa.

Como intercambiadores de iones de carácter ácido se pueden emplear los intercambiadores de iones conocidos a partir del estado de la técnica. En el procedimiento preferido se pueden emplear tanto intercambiadores de iones naturales, tales como, por ejemplo, zeolitas, montmorillonitas, attapulgitas, bentonitas y otros aluminio-silicatos así como intercambiadores de iones sintéticos. Los citados en último lugar son de manera preferida cuerpos sólidos (en la mayoría de los casos en forma de granos) con una matriz tridimensional de alto peso molecular, insoluble en agua, constituida sobre la base de resinas de fenol y formaldehído o de copolímeros de estireno y divinil-benceno, en los que se han incorporado numerosos "grupos de anclaje" que tienen diferentes acideces. En particular, se pueden emplear tierras arcillosas de carácter ácido o resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido, tales como, por ejemplo, los productos conocidos bajo los nombres de marcas Amberlite[®], Amberlyst[®] o Dowex[®] y Lewatit[®]. Como un intercambiador de iones de carácter ácido se emplea de manera especialmente preferida una resina intercambiadora de iones acidificada con un ácido sulfónico.

Como intercambiadores de iones de carácter ácido, en el procedimiento preferido se emplean de manera preferida los que se han descrito en el documento de patente europea EP 1 439 200. Este documento y los documentos citados allí como el estado de la técnica son introducidos por la presente como referencia y se consideran como una parte del contenido de divulgación del presente invento.

Puede ser ventajoso que en el procedimiento preferido se emplee como catalizador por lo menos un intercambiador de iones sólido, de carácter ácido (el catalizador 1) y por lo menos otro catalizador adicional a base de un ácido de Brönstedt, que no es sólido (el catalizador 2), en particular un ácido líquido. Como catalizador 2 se puede emplear en este caso un ácido mineral (= inorgánico), de manera preferida ácido sulfúrico y/o un ácido sulfónico orgánico, de manera preferida el ácido trifluorometanosulfónico. Esta mezcla de catalizadores se añade de manera preferida directamente a la mezcla de reacción. De manera preferida, se emplea como catalizador una mezcla del ácido trifluorometanosulfónico y de una resina intercambiadora de iones acidificada con un ácido sulfónico, de manera preferida Lewatit[®] K 2621 (de Bayer Material Science). De manera preferida, la mezcla de catalizadores tiene una relación másica del catalizador 1 al catalizador 2 de 10 por 1 a 100 por 1. Esta relación másica se prefiere en particular en el caso de la utilización de un catalizador a base de Lewatit[®] como el catalizador 1 y del ácido trifluorometanosulfónico como el catalizador 2.

Si como catalizador se emplean los dos catalizadores 1 y 2, entonces puede ser ventajoso que a la mezcla de las sustancias de partida se le añada primeramente el catalizador 2, de manera preferida por completo, a continuación se le añada el agua y tan sólo después de la adición de agua, de manera preferida por completo, se le añada el catalizador 1. Sin embargo, los catalizadores 1 y 2 se pueden añadir ambos antes de la adición del agua a las sustancias de partida.

En el procedimiento preferido, a la mezcla de reacción se le añade de manera preferida tanta cantidad de un catalizador de carácter ácido, que la suma de los catalizadores de carácter ácido empleados sea de 0,01 a 10 % en peso, referida a la suma de las masas de las sustancias de partida empleadas (por lo tanto, la suma de los siloxanos con funciones de SiH, de los siloxanos exentos de funciones de SiH, de los tetraalcoxisilanos y eventualmente de los trialcoxisilanos). Según sean el tipo y la concentración del catalizador empleado, pueden ser preferidos determinados subintervalos de este intervalo. Se prefiere especialmente la utilización del ácido

trifluorometanosulfónico en unas proporciones de 0,05 % en peso a 0,5 % en peso. Si como catalizador se emplea una resina intercambiadora de iones a solas, entonces la masa empleada del catalizador es de manera preferida de 0,5 a 15 % en peso. Si como catalizador se emplea una combinación de un ácido mineral y/o de un ácido sulfónico orgánico con una resina intercambiadora de iones, entonces la masa de la resina intercambiadora de iones empleada es de manera preferida de 0,5 a 15 % en peso, de manera preferida de 0,5 a 5 % en peso.

En el procedimiento preferido se emplean, por cada mol del alcoxisilano empleado, de manera preferida de 0,5 a 30 moles de agua. Para realizar la hidrólisis y la condensación se emplean de manera preferida de 0,5 a 6 moles de agua por cada mol del alcoxisilano. El agua se puede añadir dosificadamente en una sola etapa o de manera preferida durante un prolongado período de tiempo. Debido a la cantidad escogida de agua, usualmente no aparece ninguna separación de fases.

La reacción se lleva a cabo en el procedimiento preferido de manera preferida a una temperatura de 0 °C a 100 °C. De manera preferida, la reacción (con realización simultánea de las reacciones de hidrólisis, condensación y equilibración) se efectúa a una temperatura de 20 a 60 °C.

Después de haberse terminado la reacción, los productos secundarios volátiles de la condensación se pueden eliminar p.ej. mediante una moderada y cuidadosa destilación en vacío. En caso de que sea necesario o deseado, se puede efectuar una neutralización, p.ej. con una sal de carácter básico, de manera preferida con el hidrógenocarbonato de sodio.

Los preferidos hidrógeno-siloxanos ramificados en la cadena, que se obtienen de esta manera, son preferiblemente unos líquidos incoloros, transparentes y estables, que de manera preferida no contienen nada o por lo menos contienen sólo unas pequeñas proporciones de compuestos volátiles de bajos pesos moleculares. Los equivalentes de SiH pesados inicialmente a través de la mezcla de eductos, es decir que se han medido antes de la reacción, y los equivalentes de SiH medidos en los hidrógeno-siloxanos preparados según el procedimiento preferido (es decir, medidos después de la reacción) coinciden dentro de la exactitud de los análisis, lo que confirma la conservación amplísima de las funciones de SiH empleadas. Unos preferidos hidrógeno-siloxanos ramificados en la cadena, tienen de manera preferida más que un 95 %, de manera preferida más que un 97 % del contenido teóricamente posible de hidrógeno (hidrógeno de Si-H). El contenido de hidrógeno se puede determinar por volumetría de gases, después de que el hidrógeno haya sido liberado cuantitativamente por descomposición del material que contiene SiH en una solución alcohólica de un álcali (véase la ecuación de reacción en la cita de Eaborn página 200).

Mediante el procedimiento preferido, se pueden preparar hidrógeno-siloxanos ramificados en la cadena de siloxano, en particular unos tales que son de acuerdo con la fórmula I. De manera preferida, los hidrógeno-siloxanos ramificados en la cadena de siloxano tienen una viscosidad, medida con un viscosímetro rotatorio de la entidad Haake RV12 a 25 °C, de 10 a 1.000 mPa*s, de manera preferida de 20 a 500 y de manera especialmente preferida de 20 a 250 mPa*s. Los hidrógeno-siloxanos ramificados contienen en promedio de manera preferida de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5 de unidades ramificadoras (unidades de Q y T). Los hidrógeno-siloxanos preferidos, que están ramificados en la cadena de siloxano, pueden ser utilizados para la preparación de polisiloxanos modificados con radicales orgánicos, que están ramificados en la cadena de siloxano.

Los hidrógeno-siloxanos ramificados en la cadena de siloxano de la fórmula (II) se pueden hacer reaccionar con unos compuestos que tienen por lo menos un enlace doble, de manera preferida exactamente un enlace doble por cada molécula, mediante una hidrosililación catalizada por un metal noble, en particular catalizada por platino. Esto es sorprendente para un experto en la especialidad y no es previsible, puesto que las funciones alcoxi situadas junto al siloxano permanecen ampliamente conservadas al realizar la hidrosililación y no conducen, como es de esperar en las condiciones de la catálisis con un metal noble a una temperatura elevada, a unas reacciones de desdoblamiento y reticulación. Mediante esta reacción se pueden obtener los copolímeros de la fórmula general (I) contenidos en la composición conforme al invento (véase más arriba).

La hidrosililación catalizada por un metal noble de los hidrógeno-siloxanos ramificados, conformes al invento, se puede llevar a cabo p.ej. tal como se ha descrito en el estado de la técnica, p.ej. en el documento EP 1 520 870. El documento EP 1 520 870 se introduce de esta manera aquí como referencia, y se considera como una parte del contenido de divulgación del presente invento.

Como compuestos, que tienen por lo menos un enlace doble por cada molécula, se pueden emplear p.ej. α -olefinas, vinil-poli(oxialquilenos) y/o alil-poli(oxialquilenos). De manera preferida, se emplean vinil-poli(oxialquilenos) y/o alil-poli(oxialquilenos). Unos vinil-poli(oxialquilenos) especialmente preferidos son p.ej. los vinil-poli(oxialquilenos) con un peso molecular situado en el intervalo de 100 g/mol a 5.000 g/mol, que están constituidos por los monómeros óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno distribuidos en bloques o estadísticamente, y que pueden estar rematados en los extremos tanto con una función hidroxí así como también con una función de éter metílico o con una función acetoxi. Unos alil-poli(oxialquilenos) especialmente preferidos son p.ej. los alil-poli(oxialquilenos) con un peso molecular situado en el intervalo de 100 g/mol a 5.000 g/mol, que pueden estar constituidos por los monómeros óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno distribuidos en bloques o estadísticamente, y que pueden estar rematados en los extremos tanto con una función hidroxí así como también con una función de éter metílico o con una función acetoxi. Como compuestos, que tienen

por lo menos un enlace doble por cada molécula, se emplean de manera especialmente preferida las α -olefinas mencionadas en los Ejemplos, alcohol alílico, 1-hexenol, vinil-poli(oxialquilenos) y/o alil-poli(oxialquilenos) así como alil-glicidil-éter y óxido de vinil-ciclohexeno.

5 Las composiciones reivindicadas conforme al invento, que contienen siloxanos ramificados, modificados con radicales orgánicos y en particular con poliéteres ($\Sigma c + \Sigma d \geq 1$), pueden encontrar acceso a empleos técnicos tomados a solas o respectivamente también en mezcla con otros siloxanos sin ramificar, modificados con radicales orgánicos ($\Sigma c + \Sigma d = 0$) como valiosas sustancias activas con actividad interfacial. En particular, la mezcladura aquí descrita permite la definición de un amplio espectro de acciones de tales agentes tensioactivos, que encuentran acceso en la producción de espumas de poliuretanos, p.ej. como agentes estabilizadores de espumas.

10 Se da por entendido que mediante la mezcladura de los siloxanos ramificados, modificados con radicales orgánicos y en particular con poliéteres ($\Sigma c + \Sigma d \geq 1$) que se reivindican, con unos siloxanos sin ramificar, se pueden obtener unas mezclas, que constituyen valiosas sustancias activas con actividad interfacial, pero que, según sea la relación de mezcladura, pueden tener en la suma menos que una unidad de ramificación por cada molécula ($\Sigma c + \Sigma d < 1$). Por supuesto que también es posible mezclar dentro de amplios intervalos los siloxanos ramificados, modificados con radicales orgánicos y en particular con poliéteres ($\Sigma c + \Sigma d \geq 1$) reivindicados conforme al invento, con poli(éter-siloxanos) que tienen enlaces de SiOC, y/o con compuestos exentos de silicio, tales como p.ej. disolventes, en particular glicoles o poliéteres, agentes orgánicos estabilizadores de espumas y agentes tensioactivos, agentes de nucleación, aditivos que refinan celdillas, agentes abridores de celdillas, agentes de expansión, agentes reticulantes, agentes emulsionantes, agentes ignífugantes, agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, biocidas, pastas colorantes, materiales de carga sólidos, catalizadores amínicos, catalizadores metálicos, polioles y/o sustancias tamponadoras. También tales mezclas pueden constituir valiosas composiciones con actividad interfacial. Naturalmente, el grado medio de ramificación molecular, determinado por ^{29}Si -RMN, no se modifica en este caso.

25 Las composiciones conformes al invento se pueden utilizar como sustancias con actividad interfacial en todos los sectores. De manera preferida, las composiciones conformes al invento se utilizan en poliuretanos. De manera preferida, las composiciones conformes al invento se utilizan en espumas de poliuretanos, en particular en espumas duras de poliuretanos, espumas blandas de poliuretanos, espumas viscoelásticas, espumas de HR (alta resiliencia), espumas semiduras de poliuretanos, espumas de poliuretanos moldeables térmicamente o espumas integrales, de manera especialmente preferida como un agente estabilizador de espumas.

30 Las composiciones conformes al invento se añaden de manera preferida en el procedimiento conforme al invento para la producción de una espuma de poliuretano, como un agente estabilizador de espumas. De manera preferida, se añade tanta cantidad de la composición que la proporción en masa de los compuestos (I) en la espuma de poliuretano acabada es de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 3 % en peso.

35 Las composiciones conformes al invento se pueden emplear como agentes estabilizadores de espumas de poliuretanos en las formulaciones usuales destinadas a la producción de espumas de poliuretanos, que se componen de uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianatos, de uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos frente a isocianatos, de catalizadores para las reacciones entre un isocianato y un polioliol y/o entre un isocianato y agua y/o para la trimerización de isocianato, de agua, opcionalmente de agentes físicos de expansión, opcionalmente de agentes ignífugantes y eventualmente de otros aditivos.

40 Unos isocianatos adecuados en el sentido de este invento son todos los isocianatos orgánicos plurifuncionales, tales como, por ejemplo, 4,4'-difenil-metano-diisocianato (MDI), tolueno-diisocianato (TDI), hexametilen-diisocianato (HMDI) e isoforona-diisocianato (IPDI). Es adecuada especialmente la mezcla conocida como "MDI polimérico" (en inglés "crude MDI") a base de MDI y de compuestos análogos de más alto grado de condensación, que tienen una funcionalidad media de 2 a 4, así como los diferentes isómeros del TDI en una forma pura o como una mezcla de isómeros.

45 Unos polioles adecuados en el sentido de este invento son todas las sustancias orgánicas que tienen varios grupos reactivos frente a isocianatos, así como sus formulaciones. Unos polioles preferidos son todos los poliéter-polioles y poliéster-polioles que se utilizan usualmente para la producción de materiales espumados de poliuretanos. Los poliéter-polioles se obtienen mediante reacción de alcoholes o aminas plurivalentes con óxidos de alquileo. Los poliéster-polioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos plurivalentes (que pueden ser o bien alifáticos, por ejemplo el ácido adípico, o aromáticos, por ejemplo el ácido ftálico o el ácido tereftálico) con alcoholes plurivalentes (en la mayoría de los casos glicoles).

50 Una relación adecuada de un isocianato y un polioliol, expresada como índice de la formulación, es decir como la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianatos (p.ej. grupos OH y grupos NH) multiplicada por 100, se sitúa en el intervalo de 10 a 1.000, de manera preferida de 80 a 350. En el caso de un índice de 100, reaccionan por consiguiente todos los grupos isocianato.

55 Unos catalizadores adecuados en el sentido de este invento son unas sustancias que catalizan la reacción de gelificación (entre el isocianato y el polioliol), la reacción de expansión (entre el isocianato y agua) o la reacción de di- o respectivamente trimerización del isocianato. Unos ejemplos típicos son las aminas trietilamina,

dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetil-imidazol, N-etil-morfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)-éter, compuestos de estaño tales como dilaurato de dibutil-estaño o 2-etil-hexanoato de estaño-II, y sales de potasio tales como acetato de potasio y 2-etil-hexanoato de potasio.

Unas cantidades empleadas adecuadas se orientan al tipo del catalizador y se sitúan usualmente en el intervalo de 0,05 hasta 5 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso del poliol) o respectivamente de 0,1 hasta 10 pphp para sales de potasio.

Unos contenidos adecuados de agua en el sentido de este invento dependen de si, adicionalmente al agua, se emplean o no además todavía agentes físicos de expansión. En el caso de espumas meramente expandidas por agua, los valores se sitúan típicamente en 1 hasta 20 pphp, si se emplean adicionalmente otros agentes de expansión, entonces la cantidad empleada disminuye a usualmente 0,1 hasta 5 pphp.

Los agentes de expansión físicos adecuados en el sentido de este invento son gases, por ejemplo, CO₂ licuado, y líquidos fácilmente volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 4 o 5 átomos de carbono, de manera preferida ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, de manera preferida HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluoroclorados, de manera preferida HCFC 141b, compuestos oxigenados tales como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, de manera preferida diclorometano y 1,2-dicloro-etano.

Junto al agua y eventualmente los agentes de expansión físicos, se pueden emplear también otros agentes de expansión químicos, que reaccionan con isocianatos mediando desprendimiento de gases, tales como por ejemplo ácido fórmico.

Adecuados agentes ignifugantes en el sentido de este invento son de manera preferida unos compuestos orgánicos de fósforo que son preferiblemente líquidos, tales como p.ej. fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, p.ej. el fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y el fosfato de tris(2-cloro-etilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, p.ej. el metanofosfonato de dimetilo (DMMP), el propanofosfonato de dimetilo (DMPP), o materiales sólidos tales como un polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Por lo demás, como agentes ignifugantes se adecuan ciertos compuestos halogenados, por ejemplo, polioles halogenados, así como ciertos materiales sólidos tales como grafito hinchado y melamina.

La elaboración de las formulaciones conformes al invento para formar materiales espumados se puede efectuar según todos los procedimientos habituales para un experto en la especialidad, por ejemplo según el procedimiento de mezcladura a mano o de manera preferida con ayuda de unas máquinas de espumación a alta presión. En este caso, pueden pasar a emplearse procedimientos discontinuos, por ejemplo para la producción de espumas moldeadas, armarios frigoríficos y paneles, o procedimientos continuos, por ejemplo en el caso de planchas aislantes, elementos de materiales compuestos metálicos, bloques o en el caso de procedimientos de atomización.

Un caso especial lo constituyen las espumas de bote de 1 y 1,5 componentes, en las que se emplea un prepolímero de poliuretano. También en esta aplicación las composiciones conformes al invento se pueden emplear como agentes estabilizadores de espumas.

Las espumas de poliuretanos conformes al invento se distinguen por el hecho de que ellas tienen o respectivamente contienen una composición conforme al invento. De manera preferida, la proporción en masa de compuestos de la fórmula (I) en la espuma de poliuretano acabada es de 0,01 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 3 % en peso.

Las espumas de poliuretanos conformes al invento pueden ser p.ej. una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de HR, una espuma semidura de poliuretano, una espuma de poliuretano moldeable térmicamente o una espuma integral. La denominación poliuretano se debe de entender en este contexto como un concepto general para un polímero preparado a partir de di- o respectivamente poliisocianatos y polioles, o de otras especies químicas que son reactivas frente a los isocianatos, tales como p.ej. aminas, no teniendo el enlace de uretano que ser un tipo de enlace exclusivo o predominante. También se incluyen expresamente los poliisocianuratos y las poliureas.

Las espumas de poliuretanos conformes al invento se pueden utilizar p.ej. como un aislamiento para armarios frigoríficos, una plancha aislante, un elemento emparedado, un aislamiento para tubos, una espuma para atomizar, una espuma de bote de 1 y 1,5 componentes, un material de imitación a la madera, una espuma para modelar, una espuma para empaquetar o envasar, colchones, almohadillas y rellenos para asientos de vehículos automóviles, apoyos para la cabeza, un tablero de instrumentos, un revestimiento interno para vehículos automóviles, un techo de vehículo automóvil, materiales absorbentes del ruido, volantes de dirección, suelas de zapatos, una espuma para el lado dorsal de alfombras, una espuma para filtros, una espuma densa y pegamentos.

En los Ejemplos expuestos a continuación se describe el presente invento a modo de ejemplo, sin que el invento, cuya amplitud de uso se establece a partir de la descripción entera y de las reivindicaciones, deba de estar restringido a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Ejemplos:

La proporción de radicales alcoxi -OR8 se define según la fórmula (I) como la proporción de -OR8 en la suma de los radicales **R4**, **R5** y **R7**. La determinación de la proporción molar de radicales alcoxi -OR8 se efectuó mediante puesta en relación de las respectivas integrales de las áreas de superficies de un espectro de ²⁹Si-RMN. Facultativamente se puede aprovechar el espectro del producto final (fórmula (I)) o del hidrógeno-siloxano (fórmula (II)), que sirve como compuesto precursor, puesto que los radicales alcoxi permanecen ampliamente conservados durante la hidrosililación. La medición mediante ²⁹Si-RMN, que es conocida para un experto en la especialidad, tiene la exactitud más alta en la etapa de los hidrógeno-siloxanos debido a la menor dilución de la porción de silicona. Las estructuras divulgadas aquí se determinaron mediante medición del hidrógeno-siloxano y mediante puesta en relación de las correspondientes integrales.

Ejemplos 1 hasta 7: Preparación de las composiciones conformes al invento

Con ayuda del procedimiento descrito en este documento y del procedimiento descrito en los documentos de solicitudes de patentes alemanas todavía no publicados, DE 102008041601 y DE 102007055485.2, se prepararon los hidrógeno-siloxanos. Las cantidades empleadas de los eductos de siloxanos y silanos se calcularon de acuerdo con las proporciones de unidades de siloxi monoméricas, que se requirieron en la respectiva receta ejemplificativa. La preparación se efectuó de una manera análoga a la del procedimiento del Ejemplo 1 del documento DE 102008041601. Con el fin de que la conversión química no se efectuase hasta llegar al 100 %, la cantidad de agua se dimensionó por cálculo estequiométrico. En lugar de un equivalente de agua por cada equivalente de alcoxi unido a silano, se emplearon en cada caso como máximo 0,5 equivalentes de agua por cada equivalente de alcoxi unido a silano. Puesto que al realizar la adición dosificada de unas cantidades extremadamente pequeñas a través de un embudo de goteo no se puede evitar una retención de algo de sustancia junto a la pared mojada de vidrio o junto al grifo engrasado de vidrio sin ningún indeseado empleo adicional de disolvente, las cantidades reales de agua en el matraz son, también en el caso de un cálculo estequiométrico de las tandas, insignificadamente inferiores a las estequiométricas.

En una segunda etapa, estos hidrógeno-siloxanos se hicieron reaccionar mediante hidrosililación con los alil-poliéteres indicados en la Tabla 1 para dar compuestos de acuerdo con la fórmula I. La preparación se efectuó de una manera análoga a la del procedimiento del Ejemplo 7 del documento DE 1020070554852 y por consiguiente en coincidencia con el estado de la técnica para la preparación de poli(éter-siloxanos) unidos a SiC, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 1520870.

Tabla 1: Alil-poliéteres utilizados para la preparación de los compuestos en la Tabla 2

(OE: óxido de etileno, OP: óxido de propileno)

Poliéter	Peso molecular	Agente iniciador	Grupo extremo	Proporción de OE	Proporción de OP
PE 1	600 g/mol	Alcohol alílico	Función hidroxí	100	0
PE 2	1.500 g/mol	Alcohol alílico	Función hidroxí	40	60
PE 3	1.500 g/mol	Alcohol alílico	Función metoxi	40	60
PE 4	400 g/mol	Alcohol alílico	Función metoxi	100	0
PE 5	900 g/mol	Alcohol alílico	Función metoxi	74	26
PE 6	4.000 g/mol	Alcohol alílico	Función metoxi	40	60

La estructura del compuesto obtenido se puede deducir de la Tabla 2. Los parámetros expuestos en la Tabla 2 se refieren a la fórmula (I) antes mencionada.

35

Tabla 2: Composiciones de los Ejemplos 1 hasta 7, que contienen compuestos de la fórmula (I)

Ej.	R	Σa	R5	Proporción de OR8 [% en moles]	R7	Σc	Σd	Σb	R4
1	CH3	69	PE 1, OR8	4,9	CH3	0	4,5	<< 1	OR8
2	CH3	52	PE 1, OR8	3,9	CH3	0	3,3	<< 1	OR8
3	CH3	68	PE 1, OR8	1,5	CH3	0	5	<< 1	OR8
4	CH3	68	PE 2, OR8	1,5	CH3	0	5	<< 1	OR8
5	CH3	68	PE 3, OR8	1,5	CH3	0	5	<< 1	OR8
6	CH3	2	R, OR8	1,5	fenilo	0	1	<< 1	OR8
7	CH3	2	R, PE 4, OR8	1,5	fenilo	0	1	<< 1	OR8
8	CH3	68	mezcla de PE*, OR8	1,5	CH3	0	5	<< 1	OR8

* Mezcla que se compone de 12,4 % en peso de PE 3, 13,1 % en peso de PE 5 y 74,5 % en peso de PE 6.

Ejemplos de espumación

- 5 En los Ejemplos de espumación que se describen a continuación, como composiciones que no son conformes al invento (agentes estabilizadores de espumas) se emplearon los productos indicados en la Tabla 3, que se pueden adquirir de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH (Evonik).

Tabla 3: Ejemplos comparativos que no son conformes al invento

Nombre del producto	Fabricante	Tipo de estructura
TEGOSTAB® B 1048	Evonik	SiOC, siloxano ramificado
TEGOSTAB® B 2270	Evonik	SiOC, siloxano ramificado
TEGOSTAB® B 8404	Evonik	SiC, siloxano lineal
TEGOSTAB® B 8870	Evonik	SiC, siloxano lineal
TEGOSTAB® B 8871	Evonik	SiC, siloxano lineal
TEGOSTAB® B 8724 LF2	Evonik	siloxano lineal
TEGOSTAB® B 8726 LF2	Evonik	SiC, siloxano lineal

Ejemplo 8: Sector de uso de paneles de espumas duras y planchas aislantes

- 10 Se utilizaron 2 diferentes formulaciones, que habían sido adaptadas a estos sectores de uso, cuya composición se indica en la Tabla 4.

Tabla 4: Formulaciones para un panel de espuma dura / una plancha aislante, en partes en masa

Formulación	A: panel de PUR	B: plancha aislante de PIR
Poliol	Mezcla preparada de poliéter-poliol 70 partes	Stepanpol PS 2352* 100 partes
Fosfato de tris(1-cloro-2-propilo)	30 partes	15 partes
N,N,N',N'',N''-pentametil-dietilentriamina	0,2 partes	0,2 partes
N,N-dimetil-ciclohexilamina	2,0 partes	-
Octoato de potasio (al 75 % en peso en di(etilenglicol))	-	4,0 partes
Agua	1,0 partes	0,4 partes
n-Pentano	6,0 partes	20 partes
Agente estabilizador	2,0 partes	2,0 partes
Desmodur 44V20L**	140 partes	200 partes

*Poliéster-poliol de la entidad Stepan

** MDI polimérico de la entidad Bayer, 200 mPa*s, 31,5 % de NCO, funcionalidad 2,7

- 5 Primeramente, a partir del poliol, del agente ignifugante, de los catalizadores y del agua, se formuló una tanda patrón para ambos sistemas y se subdividió en cada caso en 6 partes iguales. En cada caso 2 de ellas se mezclaron con la cantidad correspondiente del agente estabilizador de espumas conforme al invento, otras 2 se mezclaron con un agente estabilizador de espumas con SiOC convencional (Ejemplo comparativo que no es conforme al invento) y las dos últimas se mezclaron con un agente estabilizador de espumas con SiC lineal, convencional (Ejemplo comparativo que no es conforme al invento). Por cada sistema un conjunto, que se componía de 3 muestras con los
- 10 diferentes agentes estabilizadores se espumó directamente después de la mezclado incipiente. El segundo conjunto, para realizar la simulación de un período de tiempo de almacenamiento más largo, se sometió a un envejecimiento acelerado a 70 °C durante una semana, y después de esto se espumó. De esta manera, por cada sistema y por cada agente estabilizador resulta un conjunto de datos para muestras frescas y otro conjunto de datos para muestras envejecidas.
- 15 La realización de las espumaciones comparativas se efectuó según el procedimiento de mezclado a mano. Para esto, la receta de un poliol, formulada tal como se ha descrito con un agente estabilizador, se pesó e introdujo en un vaso, se añadió la cantidad requerida de un agente de expansión y se mezcló con un agitador de platos (con un diámetro de 6 cm) durante 30 s a 1.000 rpm. Mediante un pesaje renovado se determinó y se repuso de nuevo la cantidad del agente de expansión que se había evaporado durante el proceso de mezclado. Seguidamente, se
- 20 añadió el MDI, la mezcla de reacción se mezcló agitando con el agitador descrito durante 5 s a 3.000 rpm, e inmediatamente se transfirió a un molde de aluminio regulado termostáticamente a 50 °C, que tenía un tamaño de 50 cm x 25 cm x 5 cm, el cual se había revestido con una lámina de polietileno. La cantidad empleada de la formulación de espuma estaba dimensionada de tal manera, que ella estuviese situada un 10 % por encima de la cantidad requerida para el relleno mínimo del molde.
- 25 Un día después de la espumación, se analizaron los materiales espumados. La superficie y las perturbaciones internas se evaluaron subjetivamente con ayuda de una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma no perturbada y 1 una espuma perturbada de manera extremadamente fuerte. La estructura de poros (número medio de las celdillas por 1 cm) se evaluó ópticamente sobre una superficie de corte mediante comparación con espumas comparativas. El valor de la conductividad térmica se midió en unos discos de 2,5 cm de espesor con un equipo del tipo Hesto λ Control a unas temperaturas de 10 °C y de 36 °C junto a los lados inferior y superior de la muestra. La
- 30 proporción porcentual en volumen de las celdillas cerradas se determinó con un equipo del tipo AccuPyc 1330 de la entidad Micromeritics. Las durezas de recalcado de los materiales espumados se midieron en unos cuerpos de probetas de forma cúbica con una longitud de arista de 5 cm según la norma DIN 53421 hasta llegar a un recalcado o aplastamiento de 10 % (se indica la tensión de presión máxima que aparece en esta zona de medición). En cada
- 35 caso, se cargaron varios cuerpos de probetas en la dirección de subida de la espuma. Los resultados de este ensayo se recopilan en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados acerca del Ejemplo 8

Agente estabilizador	Defectos arriba/abajo/en el interior	Celdillas/cm	Valor de λ [mW/m ² *K]	Proporción de celdillas cerradas [%]	Dureza de recalado [kPa]	Densidad [kg/m ³] total/núcleo
Formulación A (panel de PUR) espumado recientemente después de la formulación						
Según el Ej. 5	8/9/7	46-50	22,0	93,6	175	42,8/38,6
B 1048	7/9/7	41-45	22,2	93,5	180	42,5/38,7
B 8404	7/8/7	41-45	22,5	92,4	185	43,1/38,9
Formulación A (panel de PUR) espumado después de un envejecimiento (durante una semana a 70 °C)						
Según el Ej. 5	8/9/7	46-50	22,2	92,1	170	42,8/38,6
B 1048	5/4/6	31-35	24,7	79,4	200	42,5/38,7
B 8404	7/8/7	41-45	22,6	91,9	180	43,1/38,9
Formulación B (plancha aislante de PIR) espumada recientemente después de la formulación						
Según el Ej. 1	6/8/9	46-50	22,6	94,0	165	38,4/35,0
B 1048	6/8/9	46-50	22,5	93,1	165	38,3/35,1
B 8404	6/8/8	41-45	22,9	91,9	175	37,9/35,1
Formulación B (plancha aislante de PIR) espumada después de un envejecimiento (durante una semana a 70 °C)						
Según el Ej. 1	6/7/9	46-50	22,5	91,2	170	38,5/35,2
B 1048	4/4/5	26-30	25,5	82,5	140	39,2/37,0
B 8404	6/8/9	41-45	22,7	93,1	170	38,3/35,0

5 Los datos de la Tabla 5 muestran que con el agente estabilizador de espumas conforme al invento se pueden obtener materiales espumados duros de buena calidad. La proporción comparativamente alta de celdillas finas de los materiales espumados duros producidos conforme al invento confirma la alta actividad de los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento, que permanece conservada también después del envejecimiento del componente de polioliol terminado de formular con el agente estabilizador. En el caso del Ejemplo comparativo que no es conforme al invento, con un agente estabilizador de espumas con SiOC, que pertenece al estado de la técnica, se puede reconocer, por el contrario, un manifiesto empeoramiento de la calidad de la espuma después del envejecimiento del componente de polioliol.

10

Ejemplo 9: Sector de uso para el aislamiento de muebles frigoríficos

Para la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales se utilizó la formulación de espuma indicada en la Tabla 6.

Tabla 6: Formulaciones destinadas al aislamiento de armarios frigoríficos

Componente	Cantidad empleada
Daltolac R 471*	95 g (100 partes)
N,N-dimetil-ciclohexilamina	1,4 g (1,5 partes)
Agua	2,5 g (2,6 partes)
Ciclo-pentano	12,4 g (13,1 partes)
Agente estabilizador	1,4 g (1,5 partes)
Desmodur 44V20L**	188,6 g (198,5 partes)

*Poliéter-poliol de la entidad Huntsman

** MDI polimérico de la entidad Bayer, 200 mPa*s, 31,5 % de NCO, funcionalidad 2,7.

- 5 La realización de las espumaciones comparativas se efectuó según el procedimiento de mezclado a mano. Para ello, el poliol, los catalizadores, el agua, un agente estabilizador de espumas convencional o respectivamente un agente estabilizador de espumas conforme al invento y un agente de expansión se pesaron e introdujeron en un vaso y se mezclaron con un agitador de platos (con un diámetro de 6 cm) durante 30 s a 1.000 rpm. Mediante un pesaje renovado se determinó y repuso de nuevo la cantidad del agente de expansión que se había evaporado durante el proceso de mezclado. Seguidamente se añadió el MDI, la mezcla de reacción se mezcló agitando con el agitador descrito durante 5 s a 3.000 rpm y se transfirió inmediatamente a un molde de aluminio regulado termostáticamente a 45 °C con un tamaño de 145 cm x 14 cm x 3,5 cm, que estaba inclinado en un ángulo de 10° (a lo largo del lado que mide 145 cm) y que había sido revestido con una lámina de polietileno. La formulación de espuma se introdujo en este caso por el lado que está situado más abajo, de tal manera que la espuma en expansión rellena el molde en el sector de la zona del bebedero de vertimiento, y sube en dirección hacia el lado que está situado más arriba. La cantidad empleada de la formulación de espuma estaba dimensionada de tal manera que ella estuviese situada por debajo de la cantidad requerida para el relleno mínimo del molde. La longitud de la pieza moldeada de material espumado, obtenida después de un endurecimiento, se puede aprovechar por consiguiente - normalizada en cuanto al peso - como una medida del rendimiento volumétrico. Después de 10 min, los materiales espumados se desmoldearon y analizaron. La superficie y las perturbaciones internas se evaluaron subjetivamente con ayuda de una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma sin perturbaciones y 1 una espuma perturbada de manera extremadamente fuerte. La estructura de poros (número medio de las celdillas por 1 cm) se evaluó ópticamente mediante comparación con espumas comparativas. La longitud de fluidez (como medida del rendimiento volumétrico) se determinó mediante medición de la pieza moldeada de material espumado y, con el fin de realizar una mejor comparación, se convirtió por cálculo según la siguiente fórmula referido a un peso patrón de 260 g y a una presión normalizada:

Longitud reducida de fluidez =

Longitud de la espuma * 260 g * presión del aire / (peso de la espuma * 1.013 mbar)

- 30 Todos los agentes estabilizadores de espumas que se utilizaron en el Ejemplo 9 y los correspondientes resultados de la espumación se recopilan en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados acerca del Ejemplo 9 (aislamiento de armarios frigoríficos)

Agente estabilizador de celdillas	Calidad de la espuma en lo que respecta a defectos			Finura de las celdillas [celdillas/cm]	Longitud reducida de fluidez [cm]
	Lado superior	Lado inferior	En el interior		
Según el Ej. 4	5	5	7	36-40	129,9
TEGOSTAB B 1048	5	5	7	36-40	129,1
TEGOSTAB B 8404	4	5	7	36-40	128,5

Los resultados demuestran que con las formulaciones conformes al invento se pueden producir materiales

espumados duros para usos en armarios frigoríficos. En este caso, en lo que respecta a la calidad superficial y a la finura de las celdillas se consiguen unos resultados igual de buenos, y en lo que respecta a la fluidez o respectivamente al rendimiento volumétrico, se consiguen incluso unos resultados mejores que con los agentes estabilizadores de espumas de acuerdo con el estado de la técnica.

5 Ejemplo 10: Sector de uso de una espuma (semi)dura con celdillas abiertas

Para realizar la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales, en el caso de una espuma dura de celdillas abiertas se utilizó la formulación de espuma indicada en la Tabla 8.

Tabla 8: Formulaciones para una espuma semi(dura) de celdillas abiertas

Componente	Cantidad empleada
Daltolac R 251*	35 g
Voranol RN 490**	35 g
Desmophen VP.PU 44WB03***	25 g
Di(propilenglicol)	5 g
N,N-dimetil-aminoetanol	0,5 g
Trietilendiamina al 33 % en di(propilenglicol)	0,5 g
Agua	4 g
TEGOSTAB B 8523#	1 g
Agente estabilizador	1 g
Desmodur 44V20L###	134 g

10 *Poliéter-poliol de la entidad Huntsman

** Poliéter-poliol de la entidad DOW

*** Poliéter-poliol de la entidad Bayer

Agente abridor de celdillas de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH

MDI polimérico de la entidad Bayer, 200 mPa*s, 31,5 % de NCO, funcionalidad 2,7.

15 La realización de las espumaciones comparativas se efectuó según el procedimiento de mezclado a mano. Para ello, unos polioles, unos catalizadores, el agua, unos agentes abridores de celdillas y unos agentes estabilizadores de espumas convencionales o respectivamente conformes al invento se pesaron e introdujeron en un vaso y se mezclaron con un agitador de platos (con un diámetro de 6 cm) durante 30 s a 1.000 rpm. Seguidamente se añadió el MDI, la mezcla de reacción se mezcló agitando con el agitador descrito durante 5 s a 3.000 rpm y se transfirió
20 inmediatamente a una caja de madera abierta por arriba con una superficie de base de 27 cm x 14 cm y una altura de 14 cm, que había sido revestida con papel.

Después de 10 min, los materiales espumados se desmoldearon y analizaron. La superficie y las perturbaciones internas se evaluaron subjetivamente con ayuda de una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma no perturbada y 1 una espuma perturbada de una manera extremadamente fuerte. La estructura de poros (el número
25 medio de celdillas por 1 cm) se evaluó ópticamente sobre una superficie de corte mediante comparación con unas espumas comparativas. La proporción porcentual en volumen de celdillas abiertas se determinó con un equipo del tipo AccuPyc 1330 de la entidad Micromeritics.

Los agentes estabilizadores de espumas utilizados y los correspondientes resultados de la espumación se recopilan en la Tabla 9.

30

Tabla 9: Resultados acerca de una espuma (semi)dura de celdillas abiertas

Agente estabilizador de celdillas	Calidad de la espuma en lo que respecta a defectos			Finura de las celdillas [celdillas/cm]	Proporción de celdillas abiertas [%]
	Lado superior	Lado inferior	En el interior		
Según el Ej. 2	Bien desinflada	5	8	36-40	93,9
TEGOSTAB B 8871	Bien desinflada	4	7	36-40	93,1

5 Los resultados demuestran que con los agentes estabilizadores de espumas se pueden producir unos materiales espumados duros de celdillas abiertas con una alta proporción de celdillas abiertas y con comparativamente pocos defectos de la espuma.

Ejemplo 11: Sector de uso de una espuma para atomizar

Para realizar la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales se utilizó la formulación de espuma indicada en la Tabla 10 de una espuma ligera para atomizar, expandida únicamente con agua.

10 Tabla 10: Formulaciones para una espuma para atomizar

Componente	Cantidad empleada (partes en masa)
Aceite de ricino	25,0 partes
Stepan PS 1922*	7,5 partes
Jeffol R-470 X**	7,0 partes
Fosfato de tris(1-cloro-2-propilo)	20,0 partes
PHT-4-diol***	10,0 partes
Tegoamine BDE [#]	3,0 partes
Tegoamine 33 [#]	2,5 partes
Tegoamine DMEA [#]	3,0 partes
Agua	19,0 partes
Agente estabilizador	3,0 partes
Rubinato M ^{##}	100 partes

* Poliéster-poliol de la entidad Stepan

** Poliéter-poliol iniciado con bases de Mannich de la entidad Huntsman

*** Agente ignifugante de la entidad Chemtura

[#] Catalizadores amínicos de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH

15 ^{##} MDI polimérico de la entidad Huntsman, 190 mPa*s, 31,2 % de NCO, funcionalidad 2,7

20 La realización de las espumaciones comparativas se efectuó según el procedimiento de mezcladura a mano. Para esto, unos poliéoles, unos catalizadores, el agua, unos agentes ignifugantes y un agente estabilizador de espumas convencional o respectivamente un agente estabilizador de espumas conforme al invento se pesaron e introdujeron en un vaso, y se mezclaron con un agitador de platos (con un diámetro de 6 cm) durante 30 s a 1.000 rpm. Seguidamente se añadió el MDI, la mezcla de reacción se mezcló agitando con el agitador descrito durante 3 s a 3.000 rpm e inmediatamente se transfirió a una caja de madera abierta por arriba con una superficie de base de 27 cm x 14 cm y una altura de 14 cm, que había sido revestida con papel.

5 Después de 10 min, los materiales espumados se desmoldearon y analizaron. La estructura de celdillas se evaluó subjetivamente con ayuda de una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma de celdillas muy finas y no perturbada, y 1 una espuma gruesa y perturbada de una manera extremadamente fuerte. La proporción porcentual en volumen de celdillas abiertas se determinó con un equipo del tipo AccuPyc 1330 de la entidad Micromeritics. La densidad se determinó mediante pesaje de un cubo de espuma con un tamaño de 10 cm x 10 cm x 10 cm.

Todos los agentes estabilizadores utilizados y los correspondientes resultados de la espumación se recopilan en la Tabla 11.

Tabla 11: Resultados acerca de la espuma para atomizar (Ejemplo 11)

Agente estabilizador	Estructura de celdillas	Proporción de celdillas abiertas [%]	Densidad [kg/m ³]
Según el Ej. 4	9	86	8,5
B 1048	7	88	11,1
B 8589	8	85	9,3

10 Con el agente estabilizador de espumas conforme al invento se alcanza la densidad más baja de la espuma y la mejor estructura de celdillas con una proporción de celdillas abiertas igual de buena, con lo que se pone de manifiesto la alta actividad de los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento.

Ejemplo 12: Sector de uso de una espuma de bote de 1 componente

15 Para realizar la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales, se utilizaron las formulaciones de espumas indicadas en la Tabla 12.

Tabla 12: Formulaciones para una espuma de bote de 1-K componente

Componente	Cantidad empleada (partes en masa)
Poliéter-poliol*	24,5 partes
Cloroparafina	10 partes
2,2'-dimorfolino-dietil-éter	0,3 partes
L-6164**	0,2 partes
Agente estabilizador	1 parte
Desmodur 44V20L***	44 partes
Dimetil-éter	5 partes
iso-Butano	10 partes
Propano	5 partes

*Iniciado con glicerol, puramente de óxido de propileno, 1.000 g/mol, índice OHZ 168

** Agente abridor de celdillas de Momentive Performance Materials

20 *** MDI polimérico de la entidad Bayer, 200 mPa*s, 31,5 % de NCO, funcionalidad 2,7

25 Para la realización, en el Ejemplo 12, a partir de los 4 primeros componentes de la Tabla 12 se preparó una mezcla previa y ésta se introdujo en 6 botes de aerosoles. Dos botes se mezclaron con un agente estabilizador de espumas conforme al invento, otros dos se mezclaron con un agente estabilizador de espumas con SiOC convencional (Ejemplo comparativo que no es conforme al invento) y los dos últimos se mezclaron con un agente estabilizador de espumas con SiC lineal, convencional (Ejemplo comparativo que no es conforme al invento). Todos los 6 botes se

- mezclaron con la cantidad de isocianato conforme a la formulación y se cerraron inmediatamente mediante aplicación a presión de una válvula adecuada para una espuma de bote de PU. Los botes se cargaron con el agente de expansión a través de la válvula y a continuación se agitaron enérgicamente a mano. Para la formación del prepolímero de poliuretano, los botes se almacenaron durante 24 h a la temperatura ambiente. Un conjunto que se componía de tres botes con los tres diferentes agentes estabilizadores de espumas fue provisto luego de sendos tubitos adaptadores y la espuma se descargó, aplicando unos cordones de espuma sobre un papel ligeramente humedecido. Después del endurecimiento, los cordones de espuma se cortaron para realizar la evaluación de la estructura de celdillas. Los otros 3 botes se almacenaron durante 4 semanas a 50 °C y después de esto se ensayaron correspondientemente.
- 10 Todos los agentes estabilizadores de espumas utilizados y los pertinentes resultados de la espumación se recopilan en la Tabla 13.

Tabla 13: Resultados para una espuma de bote de 1-K componente

Agente estabilizador	Estructura de celdillas	Perturbaciones internas/ rechupes	Contracción
Se espuma recientemente después de la formulación			
Según el Ej. 5	muy fina, regular	apenas	estable dimensionalmente
BF 2270	muy fina, regular	apenas	ligera contracción
B 8870	fina, regular	apenas	estable dimensionalmente
Se espuma después del envejecimiento (4 semanas a 50 °C)			
Según el Ej. 5	muy fina, regular	apenas	estable dimensionalmente
BF 2270	gruesa, irregular	grandes rechupes	estable dimensionalmente
B 8870	fina, regular	apenas	estable dimensionalmente

- 15 Se pone de manifiesto que con el agente estabilizador conforme al invento se obtienen unos materiales espumados de 1 componente de alta calidad. La proporción comparativamente alta de celdillas finas de los materiales espumados duros producidos conforme al invento confirma la alta actividad de los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento, que permanece conservada también después del envejecimiento de los botes. En el caso del Ejemplo comparativo que no es conforme al invento, con un agente estabilizador de espumas con SiOC que pertenece al estado de la técnica, se puede reconocer por el contrario un manifiesto empeoramiento de la
- 20 calidad de la espuma después del envejecimiento, que se puede atribuir posiblemente a una degradación del agente estabilizador.

Ejemplo 13: Sector de uso de una espuma moldeable de HR con MDI

- 25 Para realizar la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales se utilizó la siguiente formulación de espuma (datos en cada caso en partes en masa).

- 100 partes de Desmophen VP.PU 21IK01, un polioliol de la entidad Bayer Material Science, diferentes partes de una composición de siloxano, estando constituida la composición a base de una solución al 10 % en peso del correspondiente siloxano en un poli(propilenglicol) iniciado con butanol, que tiene una masa molecular de 700, 3 partes de agua, 2 partes de trietanolamina, 0,6 partes de TEGOAMIN® 33 y 0,2 partes de dietanolamina, y una
- 30 mezcla de 18,5 partes de MDI polimérico (Desmodur 44V20 de Bayer) y 27,7 partes de TDI (T80 = una mezcla de los isómeros 2,4- y 2,6-toluileno-diisocianato en la relación másica de 80:20).

- Las espumas se produjeron del modo conocido, siendo mezclados todos los componentes, con la excepción del isocianato, en un vaso, añadiéndose a continuación el isocianato y agitándose rápidamente a un alto número de revoluciones del agitador. Luego se introdujo la mezcla de reacción en un molde paralelepípedo con las
- 35 dimensiones 40x40x10 cm, que había sido calentado a una temperatura de 40 °C, y se dejó a la masa endurecerse al realizar la formulación durante 10 minutos. A continuación, se midieron las fuerzas de compresión superior. En este caso, las espumas se comprimieron 10 veces hasta un 50 % de su altura. En este caso, el primer valor de medición (AD 1 en Newton) es una medida de la proporción de celdillas abiertas de la espuma. A continuación, la espuma se comprimió (manualmente) por completo para poder determinar la dureza de la espuma comprimida en el
- 40 caso del 11º valor de medición (AD 11 en Newton). Después de esto, las espumas se cortaron, con el fin de evaluar la capa de piel y la zona de borde y para determinar el número de celdillas (ZZ). En la Tabla 14 se recopilan los

Ejemplos 13a hasta 13c. Se exponen las evaluaciones, la dosificación de la composición de siloxanos en partes por cien partes del polioli (pphp) y el siloxano utilizado en cada caso.

Tabla 14: Resultados de la espuma moldeable de HR con MDI (Ejemplo 13)

Ejemplo	13 ^a	13b	13c
AD 1	1.361	1.296	1.370
AD 11	126	132	126
ZZ	9,5	10	10
Capa de piel	Buena	Buena	Buena
Zona de borde	Buena	Ligeramente perturbada	Buena
Siloxano	Según el Ej. 6	Según el Ej. 7	B 8726 LF2
Dosificación/pphp	0,3	0,5	0,5

5 Los resultados muestran que los siloxanos conformes al invento según los Ejemplos 6 y 7 son adecuados para estabilizar a unos materiales espumados moldeables de HR para asientos de vehículos automóviles, mediando utilización de MDI como isocianato. En lo que respecta a la proporción de celdillas abiertas, a la estabilización de las zonas de borde y a la finura de las celdillas, se consiguen unos resultados igual de buenos que con un siloxano empleado convencionalmente en el Ejemplo comparativo 13c.

10 **Ejemplo 14: Sector de uso de una espuma moldeable de HR con TDI**

Para la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales se utilizó la siguiente formulación de espuma (datos en partes en masa):

15 73 partes de Hyperlite 1629, un polioli de Bayer Material Science, 27 partes de Hyperlite 1650, un polioli polimérico de Bayer Material Science, diferentes partes de una composición de siloxano, que se compone de 10 % en peso de la solución del correspondiente siloxano en un poli(propilenglicol) iniciado con butanol, que tiene una masa molecular de 700, 4 partes de agua, 0,9 partes de dietanolamina, 0,4 partes de TEGOAMIN® 33, 0,06 partes de TEGOAMIN® BDE, 0,6 partes de glicerol y 46 partes de isocianato (T80 = una mezcla de los isómeros 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato en la relación másica de 80:20).

20 Las espumas se produjeron del modo conocido, mezclando todos los componentes, excepto el isocianato, en un vaso, añadiendo a continuación el isocianato y agitando rápidamente con un alto número de revoluciones del agitador. Luego, se introdujo la mezcla de reacción en un molde de forma paralelepípedica con las dimensiones 40x40x10 cm, que se había calentado a una temperatura de 65 °C y se dejó endurecer la masa durante 6 minutos. A continuación, se evaluó la compresibilidad (AD) de la espuma con unos valores de 1-10, representando el valor 1 una espuma de celdillas muy abiertas y el valor 10 una espuma de celdillas muy cerradas. Después de esto, las espumas se abrieron por corte con el fin de evaluar la calidad (de la capa de piel y de la zona de borde) y para determinar el número de celdillas (ZZ). En la Tabla 15 se recopilan los Ejemplos 14a hasta 14c. Se exponen las evaluaciones, el siloxano utilizado en cada caso y la dosificación de la composición de un siloxano en pphp.

Tabla 15: Resultados acerca de la espuma moldeable de HR con TDI (Ejemplo 14)

Ejemplo	14 ^a	14b	14c
AD 1	1.954	1.825	1.990
AD 11	158	155	160
ZZ	11	11	11
Capa de piel	Buena	Buena	Buena
Zona de borde	Buena	Buena	Buena
Siloxano	según el Ej. 6	según el Ej. 7	B 8724 LF2
Dosificación/pphp	1,0	0,5	0,8

Los resultados muestran que los siloxanos conformes al invento de acuerdo con los Ejemplos 6 y 7 son adecuados en unas concentraciones más altas asimismo para la utilización como agentes estabilizadores en materiales espumados moldeables de HR para asientos de vehículos automóviles, mediando utilización de TDI como isocianato. En lo que respecta a la proporción de celdillas abiertas, a la estabilización de las zonas de borde y al número de celdillas se consiguen unos resultados igual de buenos que con un siloxano convencional empleado tal como se describe en el Ejemplo 14c.

Ejemplo 15: Sector de uso de una espuma blanda en bloques

Para realizar la comparación técnica de usos entre los agentes estabilizadores de espumas conformes al invento y los agentes estabilizadores de espumas convencionales se produjo una espuma blanda de poliuretano en una caja de madera abierta, que tiene un tamaño de 27 cm x 27 cm, con una altura de la pared de 27 cm mediante espumación de una formulación de poliuretano con los siguientes componentes (los datos en cada caso en partes en masa):

- 100 partes de un poli(propilenglicol) trifuncional con un índice de OH de 48
- 5,0 partes de agua
- 15 0,15 partes de un catalizador amínico*
- 0,23 partes de un catalizador de estaño**
- 5,0 partes de un agente de expansión físico (diclorometano)
- 64,2 partes de un isocianato (toluendiisocianato T80) (80 % del isómero 2,4, 20 % del isómero 2,6)
- Variable agente estabilizador de espumas

* TEGOAMIN®33, obtenible de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH, en este caso se trata de una solución al 33 % de trietilendiamina en di(propilenglicol)

** KOSMOS®29, obtenible de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH, en este caso se trata de la sal de estaño-II del ácido etil-hexanoico.

En este caso se empleó una vez el agente estabilizador de espumas conforme al invento según el Ejemplo 8. Como referencia sirve un agente estabilizador con SiOC convencional (Ejemplo comparativo que no es conforme al invento).

Las espumas producidas se evaluaron con ayuda de las siguientes propiedades físicas:

- retracción del material espumado después del final de la fase de expansión (= desplome).
- densidad aparente (RG)
- 30 - la permeabilidad al aire de la espuma se determinó mediante una medición de la presión dinámica en el material espumado. La presión dinámica medida se indicó en mm de columna de agua, caracterizando entonces los valores más bajos de la presión dinámica a la espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de 0 a 300 mm.

Se obtuvieron los resultados recopilados en la Tabla 16.

35 Tabla 16: Resultados acerca del Ejemplo 15 (espuma blanda en bloques)

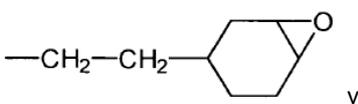
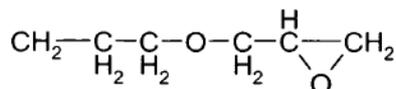
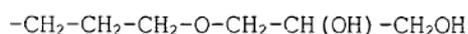
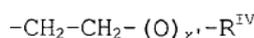
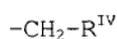
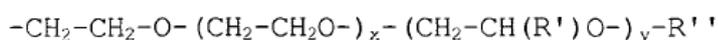
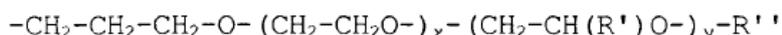
Agente estabilizador	Partes del agente estabilizador	Desplome [cm]	Densidad aparente [kg/m ³]	Porosidad [mm de la columna de agua]
según el Ej. 8	0,8	-1,3	18,4	11
	0,6	-1,7	18,7	9
TEGOSTAB BF 2270	0,8	-1,0	18,3	34
	0,6	-1,8	18,6	15

Los resultados demuestran que con las composiciones conformes al invento se pueden producir unos materiales

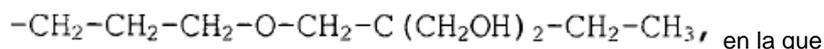
espumados blandos de poliuretano. Se pone de manifiesto que el agente estabilizador conforme al invento tiene un amplio espectro de elaboraciones. Mientras que, en el caso del agente estabilizador de referencia, un aumento de la cantidad del catalizador tiene como consecuencia un aumento de la presión dinámica, la porosidad del agente estabilizador conforme al invento permanece constante dentro de las fluctuaciones generales.

3. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que contienen otros aditivos, tomados entre el conjunto formado por agentes estabilizadores convencionales con SiOC y SiC, agentes estabilizadores orgánicos de espumas, agentes tensioactivos, agentes de nucleación, aditivos refinadores de celdillas, agentes abridores de celdillas, agentes reticulantes, agentes emulsionantes, agentes ignífugantes, agentes antioxidantes, agentes antiestáticos, biocidas, pastas colorantes, materiales de carga sólidos, catalizadores amínicos, catalizadores metálicos, polioles, y/o sustancias tamponadoras.
- 5 4. Composiciones de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizadas porque contienen un disolvente tomado entre el conjunto formado por glicoles, compuestos alcoxilados o aceites de procedencia sintética y/o natural.
- 10 5. Composiciones de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas porque los radicales **R4** se escogen independientemente entre sí entre el conjunto formado por

-OR8



15



x es de 0 a 100,

x' es 0 o 1,

y es de 0 a 100,

- 20 los **R'** significan, independientemente entre sí, un grupo alquilo o arilo con 1 hasta 12 átomos de C, realizándose que dentro de un radical **R4** y/o de una molécula de la fórmula I pueden presentarse unos sustituyentes **R'**, que son diferentes unos de otros, y

- 25 los **R''** significan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R''' con **R'''** = un radical alquilo, un grupo -CH₂-O-R', un grupo alquil-arilo, o el grupo -C(O)NH-R',

R^{IV} es un radical hidrocarbilo lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido, con 1 a 50 átomos de C.

6. Utilización de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5 en poliuretanos.

7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque la composición se utiliza como un agente estabilizador de espumas en espumas de poliuretanos.

- 30 8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, caracterizada porque el poliuretano es una espuma de poliuretano tomada entre el conjunto formado por una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de HR (de alta resiliencia), una espuma semidura de poliuretano, una espuma de poliuretano moldeable térmicamente y una espuma integral.

- 35 9. Procedimiento para la producción de una espuma de poliuretano, caracterizado porque se emplea una composición de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque se añade tanta cantidad de la composición, que la proporción en masa de los compuestos de la fórmula (I) en la espuma de poliuretano acabada

es de 0,01 a 10 % en peso.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque se emplea por lo menos un agente de expansión escogido entre el conjunto formado por agua, cloruro de metileno, pentano, alcanos, alcanos halogenados, acetona y dióxido de carbono.

5 12. Espuma de poliuretano, caracterizada porque tiene una composición de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5.

13. Espuma de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada porque la proporción en masa de los compuestos de la fórmula (I) en la espuma de poliuretano acabada es de 0,01 a 10 % en peso.

10 14. Espuma de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque la espuma de poliuretano es una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma de HR, una espuma semidura de poliuretano, una espuma de poliuretano moldeable térmicamente o una espuma integral.

15 15. Utilización de espumas de poliuretanos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 12 hasta 14 como un aislamiento para armarios frigoríficos, un elemento emparedado, un aislamiento para tubos, una espuma para atomizar, una espuma de bote de 1 y 1,5 componentes, un material de imitación a la madera, una espuma para modelar, una espuma para empaquetar o envasar, colchones, almohadillas y rellenos para asientos de vehículos automóviles, apoyos para la cabeza, un tablero de instrumentos, un revestimiento interno para vehículos automóviles, un techo de vehículo automóvil, materiales absorbentes del ruido, volantes de dirección, suelas de zapatos, una espuma para el lado dorsal de alfombras, una espuma para filtros, una espuma densa y pegamentos.