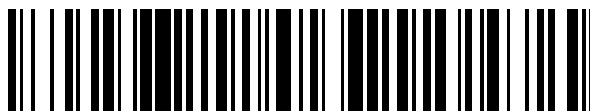


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 480 716**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

F25D 23/06 (2006.01)

F25D 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2011 E 11189686 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2465891**

54 Título: **Estabilizadores de silicona para espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato**

30 Prioridad:

16.12.2010 DE 102010063241

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

28.07.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen , DE**

72 Inventor/es:

**GLOS, MARTIN, DR.;
SCHILLER, CARSTEN, DR. y
EILBRACHT, CHRISTIAN, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 480 716 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

Estabilizadores de silicona para espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato

Objeto de la invención son poliéter-siloxanos y su uso como estabilizadores de espumas en la producción de espumas de poliuretano o poliisocianurato, en particular espumas rígidas que ofrecen propiedades de uso particularmente ventajosas tales como baja conductividad térmica y buena calidad de la superficie.

En la producción de espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato se utilizan aditivos estabilizadores de las celdillas, que deben procurar una estructura de la espuma de celdillas finas, homogénea y de pocas alteraciones y, con ello, afectan de manera positiva, en una medida esencial, a las propiedades de uso, en particular la capacidad de aislamiento térmico de la espuma rígida. Particularmente eficaces son los tensioactivos basados en siloxanos modificados con poliéter que, por lo tanto, representan el tipo preferido de estabilizadores de espumas.

Puesto que hay una pluralidad de diferentes formulaciones de espuma rígida para diferentes sectores de aplicación, que exigen requisitos individuales al estabilizador de la espuma, se emplean poliéter-siloxanos de diferente estructura. Uno de los criterios de elección para el estabilizador de la espuma es el agente propelente contenido en la formulación de espuma rígida.

Diversas publicaciones sobre estabilizadores de espuma de poliéter-siloxano para aplicaciones de espumas rígidas ya han sido publicadas. El documento EP 0 570 174 B1 describe un poliéter-siloxano de la estructura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, cuyos radicales R se componen de un óxido de polietileno enlazado al siloxano-a través de un enlace SiC, que en el otro extremo de la cadena está rematado por un grupo acilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Este estabilizador de la espuma es adecuado para la producción de espumas rígidas de poliuretano utilizando agentes propelentes orgánicos, en particular hidrocarburos fluoroclorados tal como CFC-11.

Son la nueva generación de los denominados hidrocarburos hidroclorofluorados tales como, p. ej., HCFC-123. En el caso de utilizar estos agentes propelentes para la producción de espuma rígida de poliuretano son adecuados, según el documento EP 0 533 202 A1, poliéter-siloxanos del tipo estructural $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Los radicales R se componen en este caso de poli(óxidos de alquileo) unidos a SiC que se componen de óxido de propileno y óxido de etileno y pueden presentar una función hidroxilo, metoxilo o aciloxilo en el extremo de la cadena. La proporción mínima de óxido de etileno en el poliéter es de 25 por ciento en masa.

El documento EP 0 877 045 B1 describe para este procedimiento de preparación estructuras análogas que destacan de los estabilizadores de la espuma mencionados en primer lugar por un peso molecular comparativamente elevado y por la combinación de dos sustituyentes de poliéter en la cadena de siloxano.

El documento US 4 529 743 A describe un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano con el empleo de poliéter-siloxanos, producidas mediante la reacción de un siloxano Si-H-funcional con una mezcla de poliéter. El documento JP08092404 A describe estabilizadores de la espuma para espumas de poliuretano flexibles, empleándose determinados poliéter-siloxanos. El documento JP2009185169 A describe determinados poliorganosiloxanos modificados con poliéter, que pueden utilizarse en calidad de agentes conferidores de hidrofilia, agentes conferidores de lipofilia, agentes conferidores de una capacidad hidrófuga y agentes conferidores de una capacidad oleófuga. Ninguno de los documentos US 4 529 743 A, JP08092404 A y JP2009185169 A da a conocer, sin embargo, compuestos de poliéter-siloxano de acuerdo con la fórmula (I) utilizada en esta invención, en los que, por término medio, m es 0 a 5, n+m+2 es 10 a 40, x es 3 e y es 5 a 25.

En la producción de espumas rígidas de poliuretano con hidrocarburos fluorados puros tales como, p. ej., freón, como un agente propelente pueden utilizarse, de acuerdo con el documento EP 0.293.125 B1, también mezclas de diferentes estabilizadores, así, por ejemplo, la combinación de un tensioactivo orgánico puro (es decir, exento de Si) con un poliéter-siloxano.

El desarrollo reciente en la producción de espumas rígidas de poliuretano consiste en renunciar por completo a hidrocarburos halogenados como agentes propelentes y, en su lugar, emplear hidrocarburos tal como pentano. Así, el documento EP 1 544 235 describe la producción de espumas rígidas de poliuretano utilizando agentes propelentes hidrocarbonados y poliéter-siloxanos de la estructura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. ya conocida, con una longitud mínima de la cadena del siloxano de 60 unidades monoméricas y diferentes sustituyentes poliéter R, cuyo peso molecular de mezcla asciende a 450 hasta 1000 g/mol, y cuya porción de óxido de etileno es de 70 a 100% en moles.

En el documento DE 10 2006 030 531 se describe el uso de poliéter-siloxanos en los que el grupo terminal del poliéter es un grupo OH libre, un grupo alquil-éter (preferiblemente metilo), o un éster, como estabilizadores de la espuma. Como particularmente preferidos se utilizan poliéter-siloxanos, que presentan funciones OH libres.

5 El documento EP 0254890 describe el uso de poliéter-siloxanos para la producción de espuma moldeada muy elástica, en el que el siloxano contiene como máximo 10 átomos de Si, y los grupos extremos del poliéter portan funciones OH y funciones alcoxi, preferiblemente mixtas. Aquí no se describe aplicación alguna para la espuma rígida.

10 En el documento US 4014825 se describen siloxanos organo-modificados para la producción de espumas de poliuretano que, además de sustituyentes alquilo y poliéter, portan además cadenas laterales con grupos OH terciarios. Aquí se introducen, por lo tanto, sustituyentes adicionales. Los poliéteres aquí empleados están, en su mayoría, rematados en el extremo con metilo.

15 Sin embargo, los estabilizadores de la espuma descritos en estos documentos no cubren toda la gama de los diferentes tipos de espuma rígida y en muchos sectores de aplicación son deseables mejoras en los estabilizadores de la espuma con respecto al estado conocido de la técnica con el fin de continuar optimizando las propiedades de uso de las espumas rígidas, particularmente con respecto a la conductividad térmica, los defectos de la espuma en la superficie, y los defectos de la espuma en la superficie.

20 Por tanto, sigue existiendo la misión de habilitar estabilizadores de la espuma alternativos, que no presenten una o más de las desventajas conocidas de la técnica anterior.

25 Una misión preferida de la invención era continuar con el desarrollo de espumas rígidas de poliuretano o bien de poliisocianurato y las formulaciones subyacentes que ofrezcan propiedades de uso particularmente ventajosas tales como, p. ej., una baja conductividad térmica y/o una buena calidad de la superficie.

30 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que los poliéter-siloxanos de la fórmula (I) tal como se describe a continuación y en las reivindicaciones, en los que 10 a 90% en moles de los radicales poliéter está rematado con un radical alquilo o un radical carbonilo o bien no porta función OH alguna, resuelven uno o más de los problemas antes mencionados.

35 Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, poliéter-siloxanos de la fórmula (I) tal como se describen a continuación y en las reivindicaciones, en los que 10 a 90% en moles de los radicales poliéter está rematado con un radical alquilo (o radical acetilo), así como mezclas de los mismos, y el uso de los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención para la producción de espumas de poliuretano o espumas de poliisocianurato.

40 Otro objeto de la presente invención es una composición adecuada para la producción de espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato que contiene al menos un componente isocianato, al menos un componente polioliol, al menos un estabilizador de la espuma, al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, agua y/o agentes propelentes y, opcionalmente, al menos un ignífugo y/u otros aditivos, que se caracteriza por que como estabilizador de la espuma, está contenido al menos un poliéter-siloxano de acuerdo con la invención, un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato por reacción de esta
45 composición, así como las espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato obtenibles con el mismo.

Además, es objeto de la presente invención el uso de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato de acuerdo con la invención como placas aislantes y medios de aislamiento, así como un aparato de refrigeración que como material aislante presenta una espuma rígida de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la invención.

50 Los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que los mismos se pueden producir espumas poliuretano o de poliisocianurato, especialmente espumas rígidas, que se distinguen por una buena estructura de celdillas finas y por unas buenas propiedades de aislamiento y, al mismo tiempo, presentan pocos defectos de la espuma.

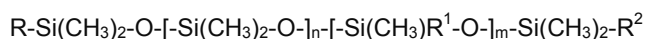
55 Mediante los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención se mejora también el número de defectos de la espuma en o por debajo de la superficie de la espuma en comparación con poliéter-siloxanos análogos sin un ajuste controlado de la funcionalidad del grupo extremo de los poliéteres. Al evitar tales defectos de la superficie se mejoran las propiedades de uso del producto final tal como, por ejemplo, la eficacia de energía de un refrigerador o

las propiedades de aislamiento de un panel de aislamiento. Especialmente en el campo de la producción de paneles se utilizan materiales muy diferentes como "recubrimiento", los cuales pueden ser flexibles, dúctiles o también duros y quebradizos. Los materiales van desde diferentes tipos de papel, pasando por películas de material sintético, películas de metal (películas de aluminio), y las más diversas películas de material compuesto, pasando por capas de cubrición de metales de acero que deben ser mecánicamente ya pre-conformados, hasta tableros de madera o de yeso que ya no son deformables.

Mediante el uso de los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención se observan en los diferentes materiales menos defectos en la superficie durante la formación de espuma que con poliéter-siloxanos según el estado conocido de la técnica.

Los poliéter-siloxanos, composiciones y espumas de poliuretano de acuerdo con la invención, así como usos de los mismos se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin limitar la invención a estas formas de realización ilustrativas. Si se indican en lo que sigue intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben incluir no sólo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse mediante la eliminación de los valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en particular con respecto a las cuestiones a las que se hace referencia, debe pertenecer por completo al contenido de la divulgación de la presente invención. Si en lo que sigue se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de la media numérica.

Los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención de la fórmula (I)



con

R, R¹ y R² iguales o diferentes,

R y/o R² es metilo o R¹,

R¹, iguales o diferentes, -(CH₂)_x-(O)_z-(CH₂-CHR'¹-O)_y-R",

R', iguales o diferentes, -H, -CH₃, -CH₂CH₃ o radical fenilo,

R", iguales o diferentes, -H, -(CO)-R"', -(CO)-NH-R"' o -alquilo, preferiblemente alquilo C₁ a C₄₀, preferiblemente alquilo C₁ o C₆ a C₃₀,

R"', iguales o diferentes, alquilo C₁ a C₄₀, arilo C₁ a C₄₀ o alquil C₁ a C₄₀-arilo,

n+m+2 = 10 a 150, preferiblemente 12 a 85, de manera particularmente preferida 15 a 47,

m = 0 a 20, preferiblemente 1 a 4,

x = 2 a 15, preferiblemente 3 a 10,

y = 1 a 40, preferiblemente 2 a 19,

z = 0 ó 1,

en el que los componentes (CH₂-CHR'¹-O) pueden ser iguales o diferentes,

con la condición de que para m = 0, al menos un radical R o R² es igual a R¹,

y que para z = 0 se cumple que x e y = 0, y R" contiene al menos 3 átomos de carbono, en donde en como máximo 70% en moles, preferiblemente 50% en moles de los radicales R¹ en el siloxano, z = 0,

o una mezcla de los mismos, caracterizado por que por término medio (media numérica, promediada para todos los compuestos de fórmula (I)) de 10 a 90% en moles, preferiblemente 25 a 75% en moles, preferiblemente 40 a 60% en moles y de manera particularmente preferida de 45 a 55% en moles de los radicales R" no son radicales hidrógeno, sino preferiblemente -(CO)-R"', -(CO)-NH-R"' o -alquilo, preferiblemente radicales alquilo C₁ a C₄₀ y de manera particularmente preferida exclusivamente radicales metilo, y las restantes partes de los radicales R" son átomos de hidrógeno, en donde, por término medio

m = 0 a 5,

n + m + 2 = 10 a 40,

x = 3 e

y = 5 a 25.

El grado de rematado terminal (porción de los radicales R" distinta de hidrógeno) se puede ajustar mediante los poliéteres utilizados durante la producción, o mediante la cantidad de reactivo de rematado utilizado. El grado de rematado terminal se puede determinar, además, por métodos de RMN. Preferiblemente, la determinación se lleva a cabo como se describe a continuación con un espectrómetro de RMN con una unidad de ordenador y automuestreador con un cabezal para muestras de 5 mm de la razón social Bruker, tipo 400 MHz, 10 mm QNP

utilizando tubitos de muestra de 5 mm y tapas de plástico, ambos de la razón social Norell Inc. La toma de muestras se lleva a cabo por medio de pipetas Pasteur de la razón social Brand. Como reactivos se emplean: deuteriocloroformo (CDCl_3) de la razón social Deutro, grado de deuterización 99,8%), tamiz molecular A3 de la razón social Merck (para separar restos de agua del disolvente).

5

Las mediciones se realizaron utilizando los parámetros de medición indicados en la Tabla A:

Tabla A: Parámetros de medición para mediciones de RMN

	^1H -RMN	^{13}C -RMN
Cantidad de muestra	Aprox. 20 mg	Aprox. 1 g
Volumen CDCl_3	Aprox. 1,25 ml	Aprox. 5 ml
Frecuencia del emisor	399,87 MHz	100,565 MHz
Pulso	8	10
Tiempo de relajación	0 s	10 s
Desajuste del transmisor	1350,0 Hz	11000 Hz
Tiempo de medición	16	512
Anchura de línea	0,1 Hz	1 Hz

10

Para ello, la cantidad especificada de la muestra se carga en un tubito de RMN limpio y se mezcla con el volumen especificado de CDCl_3 . El tubito de la muestra se cierra con la tapa de plástico y la muestra se homogeneiza por agitación. Después de haberse asentado todas las burbujas de aire en la superficie, la muestra se mide en el espectrómetro de RMN. La asignación de las distintas señales es habitual para el experto en la materia o se puede llevar a cabo eventualmente por comparación con las señales de sustancias de ejemplo adecuadas. La evaluación con respecto a las relaciones molares de grupos OH libres ($\text{R}'' = \text{H}$) a los grupos OH rematados en el extremo (R'' distinto de H) tiene lugar por la relación de las integrales correspondientes de las señales que están asociadas con los grupos respectivos. Con el fin de garantizar una comparabilidad de las señales, el experto en la materia conoce añadir a las muestras los denominados aceleradores. Un acelerador adecuado lo puede determinar el experto en la materia mediante la medición de sustancias modelo, en las que se conoce la relación molar. Aceleradores adecuados son aquellos en los que la relación medida se desvía de la relación real como máximo un 5%. Como acelerador puede utilizarse, p. ej., acetilacetato de cromo, el cual se añade en concentraciones de aprox. 0,8% en masa, referido a la cantidad de muestra.

15

20

25

Es esencial para la invención para los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención, que los sustituyentes poliéter se encuentren en la posición de peine (en posición lateral) de la cadena de siloxano. Además, sustituyentes de poliéter pueden estar presentes en los átomos de silicio situados en posición terminal de la cadena de siloxano.

30

Los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) son copolímeros, los cuales, condicionado por la preparación, son generalmente compuestos polidispersos, de modo que, en particular con respecto a los parámetros n, m e y sólo se pueden indicar valores medios. Asimismo, en el caso de los radicales alquilo para R'' y R''' puede tratarse, eventualmente, no sólo de compuestos unitarios, sino también de una mezcla de diferentes longitudes de cadena, como puede aparecer en la preparación de olefinas y ácidos carboxílicos.

35

Poliéter-siloxanos preferidos de acuerdo con la invención son aquellos en los que, por término medio (media numérica, promediada para todos los compuestos de fórmula (I)) al menos el 50% en moles de R' es - H.

40

Poliéter-siloxanos particularmente preferidos son aquellos en los que el cociente $Q = (n + m) / m$ es mayor que - igual a 5, preferiblemente mayor que - igual a 7, de manera particularmente preferida mayor que - igual a 9, y de manera muy particularmente preferida mayor que - igual a 11.

45

Además, se prefieren poliéter-siloxanos en los que al menos un radical R o R^2 es R^1 . Preferiblemente, por término medio, al menos 75% en moles, preferiblemente 90% en moles, y de manera particularmente preferida 100% en moles de los radicales R y R^2 es R^1 . Poliéter-siloxanos muy particularmente preferidos o mezclas de los mismos, son aquellos en los que al menos un radical R o R^2 es R^1 , preferiblemente, por término medio, al menos 75% en moles, preferiblemente 90% en moles, y de manera particularmente preferida 100% en moles de los radicales R y R^2 son R^1 , y el cociente Q es mayor que 7, preferiblemente es mayor que 9 y de manera particularmente preferida es mayor que 11.

50

Poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención son aquellos en los que, por término medio, m es 0 a 5, $n+m+2$ es

10 a 40, x es 3 e y es 5 a 25.

5 En el caso de las unidades de óxido de alquileo designado por el índice y, puede tratarse de óxido de etileno, opcionalmente óxido de propileno, opcionalmente óxido de butileno y/u, opcionalmente, óxido de estireno en una secuencia arbitraria, en donde la proporción cuantitativa de sustancia de óxido de etileno es preferiblemente de al menos 50% en masa, de manera particularmente preferida de al menos 90% en masa.

10 Los radicales poliéter (R^1) en una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí, siempre que todos los componentes de la mezcla de poliéter satisfagan la definición anterior. Además, están también incluidas mezclas de diferentes poliéter-siloxanos siempre que los valores medios de la mezcla caigan en los intervalos arriba mencionados o un componente corresponda a la definición anterior.

15 El procedimiento de preparación habitual de los estabilizadores de espuma de poliéter-siloxano de acuerdo con la invención consiste en la reacción de hidrosililación catalizada por metales de transición de los poliéteres olefínicamente insaturados con siloxanos con funcionalidad SiH, y es estado conocido de la técnica. La preparación de poliéter-siloxanos enlazados a Si-C se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1439200, EP 1544235, US 4.147.847, US 4.025.456, EP 0493836 y US 4.855.379. Un método para la hidrosililación se describe en el documento EP 1 520 870 y los documentos citados en el mismo.

20 La preparación de los siloxanos de acuerdo con la invención puede, en principio, tener lugar según el estado conocido de la técnica, tal como se describe, p. ej., en los documentos que se mencionan a continuación. En el documento EP 0 493 836 se expone la preparación de siloxanos modificados con poliéter que encuentran aplicación en espumas flexibles. Otros ejemplos para la preparación de siloxanos correspondientes se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.147.847 y US 4.855.379.

25 La preparación de los alilpoliéteres utilizados también puede tener lugar según el estado conocido de la técnica. Así, por ejemplo en el documento EP 1 360 223 y los documentos citados en el mismo, se describe la preparación de poliéteres olefínicos con y sin derivatización de la funcionalidad OH. En el documento US 5877268 (y US 5856369) se describe la preparación de poliéteres que comienzan con alilo con catálisis con DMC.

30 El documento DE 19940797 describe la preparación y el uso de poli(óxidos de alquileo) utilizando metanolato de potasio como catalizador.

35 En el documento US 3957843 (y US 4059605) se describe la preparación de poliéteres con $R'' = \text{metilo}$ y $R'' = \text{hidrógeno}$ en los Ejemplos 1 y 2.

El documento US 3507923 describe un procedimiento para la preparación de poliéteres que comienzan con alilo utilizando cloruro de metilo.

40 En el documento DE 102005001076 se describe un procedimiento técnico para la preparación de poliéteres metilados.

45 En el documento DE 3121929 se describe la preparación de metil-alil-poliéteres partiendo de poliéteres que comienzan con metanol, mediante reacción con cloruro de alilo.

El documento EP 1927613 describe un procedimiento para la eterificación de la funcionalidad OH libre de poliéteres por síntesis de éter de Williamson. En el Ejemplo 2 se describe la metilación de un poliéter que comienza con alilo.

50 Para la preparación de poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención, en los que en las cadenas laterales de poliéter, la proporción de radicales R'' es igual o no es igual a hidrógeno, hay varias posibilidades.

55 Por una parte, en la reacción de hidrosililación se pueden emplear varios poliéteres (diferentes) con grupos extremos correspondientes. Por otro lado, uno o más poliéteres que portan funciones OH, pueden ser "rematados en el extremo" mediante una correspondiente derivatización. La derivatización de la función OH se puede obtener por eterificación, esterificación, etc., pero en este caso se ha de llevar a cabo sólo de manera incompleta, con el fin de acceder así a poliéteres que pueden servir como base para los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención.

Otra posibilidad de síntesis consiste en llevar a cabo la derivatización como último etapa en la preparación de los

poliéter-siloxanos. En este caso, los poliéter-siloxanos, que portan radicales del tipo R" = hidrógeno son sometidos a una derivatización correspondiente. Son asimismo posibles combinaciones de las diversas vías de preparación.

5 Los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención se pueden utilizar en todas las aplicaciones conocidas en las que se empleen poliéter-siloxanos, en particular como estabilizadores. Preferiblemente, los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención se utilizan para la preparación de espumas de poliuretano, espumas de poliisocianurato y, en particular, se utilizan para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención, que son adecuadas para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, contienen al menos un componente isocianato, al menos un componente polioliol, al menos un estabilizador de la espuma, al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, agua y/o agentes propelentes, y opcionalmente al menos un ignífugo y/u otros aditivos, y se distinguen por que contienen como un estabilizador de la espuma al menos un poliéter-siloxano de acuerdo con la invención o bien una mezcla de poliéter-siloxanos, que de acuerdo con la invención presenta o bien se compone de poliéter-siloxanos.

15 En la composición de acuerdo con la invención, la proporción en masa de poliéter-siloxano de acuerdo con la invención (como estabilizadores de la espuma) asciende a 100 partes en masa de componente polioliol (pphp), preferiblemente a 0,1 hasta 10 pphp, preferiblemente de 0,5 a 5 pphp, y de manera particularmente preferida a 1 hasta 3 pphp.

20 Contenidos en agua adecuados en el sentido de esta invención dependerán de si, además del agua, se emplean o no uno o más agentes propelentes. En el caso de espumas impulsadas puramente por el agua, los valores se encuentran típicamente en 1 a 20 pphp, si se emplean, otros agentes propelentes, la cantidad de partida se reduce habitualmente a 0,1 hasta 5 pphp.

25 Si en la composición de acuerdo con la invención se encuentran agentes propelentes adicionales éstos pueden ser agentes propelentes químicos o físicos. Preferiblemente, la composición presenta agentes propelentes físicos. Agentes propelentes físicos adecuados en el sentido de esta invención son gases, por ejemplo CO₂ licuado, y líquidos fácilmente volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 4 a 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluoroclorados, preferiblemente HCFC 141b,, compuestos con contenido en oxígeno tales como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferiblemente 1,2-dicloroetano.

30 Junto a o en lugar de agua y eventualmente agentes propelentes físicos, también pueden emplearse otros agentes propelentes químicos que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas tales como, por ejemplo, ácido fórmico.

35 Como ignífugos, la composición de acuerdo con la invención puede presentar todos los ignífugos conocidos y adecuados para la producción de espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato. Ignífugos adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente compuestos de fósforo orgánicos líquidos tales como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, p. ej., fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, p. ej. fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y fosfato de tris (2-cloroetilo) (TCEP), y fosfonatos orgánicos, p. ej. metanofosfonato de dimetilo (DMMP), propanofosfonato de dimetilo (DMPP), o sólidos tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Además, como ignífugos son adecuados compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos tales como grafito expandido y melamina.

40 Como componente isocianato, la composición de acuerdo con la invención puede presentar todos los compuestos de isocianato adecuados para la producción de espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato. Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención presenta uno o más isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Isocianatos adecuados en el sentido de esta invención son todos los isocianatos orgánicos polifuncionales tales como, por ejemplo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Particularmente adecuado es la mezcla conocida como "MDI polimérico" ("MDI crudo") a base de MDI y análogos superiores condensados con una funcionalidad media de 2 a 4. Ejemplos de isocianatos particularmente adecuados se mencionan, por ejemplo, en los documentos EP 1 712 578, EP 1 161 474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1 678 232 y WO 45 2005/085310.

Polioles adecuados en el sentido de la presente invención son todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianato, así como sus preparaciones. Polioles preferidos son todos los poliéter-polioles y

poliéster-poliolés habitualmente utilizados para la producción de espumas rígidas. Poliéster-poliolés se obtienen mediante reacción de alcoholes polihídricos o aminas con óxidos de alquileo. Poliéster-poliolés se basan en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (principalmente ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polihídricos (por lo general glicoles).

5 Dependiendo de las propiedades requeridas de las espumas resultantes se pueden utilizar poliolés correspondientes tal como se describen, por ejemplo, se describe en: documentos US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828, US 2007/0238800, US 6.359.022 o WO 96/12759.

10 También pueden emplearse poliolés a base de aceite vegetal. Tales poliolés se describen, p. ej., en los documentos WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232.

15 La relación de isocianato a polioliol, expresada como un índice, se encuentra en la composición de acuerdo con la invención en el intervalo de 80 a 500, preferiblemente de 100 a 350. El índice describe en este caso la relación de isocianato empleado en realidad a isocianato calculado (para una reacción estequiométrica con polioliol). Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 a 1.

20 Dependiendo del índice, se modifican los procesos químicos en la formación de espuma. Si se trabaja con un gran exceso de isocianato, es decir, un alto índice, junto a la reacción de poliuretano de isocianato con polioliol se produce también la formación de poliisocianurato por reacción de funciones isocianato entre sí. Por lo tanto, mezclas con un índice alto se designan como formulaciones de poliisocianurato (PIR), y mezclas con un índice bajo se designan como formulaciones de poliuretano (PUR). En este caso no existe una clara transición de modo que tampoco la definición de PUR y PIR está inequívocamente definida. La zona límite se encuentra en números de índice de 150 a 200. Formulaciones con estos números de índice también se denominan sistemas híbridos.

25 Los poliéster-siloxanos de acuerdo con la invención o mezclas de los mismos se pueden utilizar como aditivos en las dos (o bien en las tres) formulaciones.

30 Como catalizadores de uretano y/o isocianurato, la composición de acuerdo con la invención presenta uno o más catalizadores para las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato. Catalizadores adecuados en el sentido de esta invención son sustancias que catalizan la reacción de gel (isocianato-polioliol), la reacción de propulsión (agua-isocianato) y/o la dimerización o trimerización del isocianato. Ejemplos típicos son las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, compuestos de estaño tales como dilaurato de dibutylestaño, y sales de potasio tales como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio. Catalizadores adecuados se mencionan, por ejemplo, en los documentos EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 0656382 B1 y US 2007/0282026 y los documentos de patente allí citados.

40 Cantidades preferidas de catalizadores presentes en la composición de acuerdo con la invención se orientan en función del tipo de catalizador y habitualmente se encuentran en el intervalo de 0,05 a 5 pphp (= partes en masa basadas en 100 partes en masa de polioliol) o bien 0,1 a 10 pphp para sales de potasio.

45 Una exposición recopilatoria del estado conocido de la técnica, de las materias primas utilizadas y de procedimientos aplicables se encuentra en G. Oertel (comp.): "Kunststoffhandbuch", Tomo VII, C. Hanser Verlag, München, 1983, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Tomo E20, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, (3), páginas 1561 a 1757, y en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol A21, VCH, Weinheim, 4ª edición 1992, págs. 665 a 715.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, se caracteriza por que se hace reaccionar una composición de acuerdo con la invención tal como la arriba descrita. La producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, o bien la reacción de composiciones correspondientes puede tener lugar según los métodos conocidos. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de procesos continuos o discontinuos, o se pueden utilizar máquinas de alta presión o de baja presión.

55 Una formulación de espuma rígida de poliuretano o de poliisocianurato en el sentido de esta invención proporcionaría un peso por unidad cúbica de 20 a 50 kg/m³, y tendría la siguiente composición:

60

Tabla 1

Componente	Proporción en peso
Poliol	100
Catalizador de amina	0,05 a 5
Catalizador de trimerización de potasio	0 a 10
Poliéter-siloxano de la fórmula (I)	0,5 a 5
Agua	0,1 a 20
Agente propelente	0 a 40
Ignífugo	0 a 50
Índice de isocianato: 80 a 500	

5 La elaboración de la composición de acuerdo con la invención para formar espumas rígidas puede tener lugar según todos los procedimientos habituales para el experto en la materia, por ejemplo en el proceso de mezcladura manual o, preferiblemente, con ayuda de máquinas de formación de espuma de alta presión. En el caso de elementos compuestos de metal, la producción puede llevarse a cabo tanto de forma discontinua como continua en el denominado procedimiento de doble banda.

10 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener las espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la invención. Preferiblemente, las espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato de acuerdo con la invención contienen de 0,1 a 10 partes en masa, preferiblemente de 0,5 a 5 partes en masa, y de manera particularmente preferida de 1 a 3 partes en masa de poliéter-siloxano de acuerdo con la invención referido a 100 partes en masa de componente de poliol en forma unida y/o no unida.

15 Las espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato de acuerdo con la invención se pueden utilizar como o para la fabricación de placas aislantes y medios de aislamiento o bien materiales de aislamiento. De este modo se puede acceder a aparatos de refrigeración tales como, p. ej., refrigeradores o congeladores que se distinguen por que como material aislante presentan una espuma rígida de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la invención.

20 Otro sector de aplicación importante para espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato lo representan placas aislantes con revestimientos flexibles (tal como papel recubierto de aluminio) las cuales se emplean para el aislamiento térmico en la construcción de casas y edificios. Junto a ellas existen también elementos compuestos que se componen de un núcleo de espuma rígida y capas de cobertura metálicas sólidas (p. ej. chapa de acero), que asimismo se emplean como elementos estructurales en el sector de la construcción.

25 En lo que sigue se describen algunas aplicaciones particularmente preferidas, sin que el objeto de la invención deba limitarse a éstas.

30 En una forma de realización preferida de la presente invención, las composiciones de acuerdo con la invención se emplean como formulaciones de PUR (índice menor que 200), que se utilizan en el proceso de formación de espuma en un proceso discontinuo en un molde. A menudo, estas formas están dimensionadas de manera que la mezcla de formación de espuma tiene largas trayectorias de flujo, aumentando de este modo la susceptibilidad a irregularidades en la espuma. Aquí, en el caso de utilizar las composiciones de acuerdo con la invención, se puede minimizar la susceptibilidad a las irregularidades en la espuma.

35 Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención se emplean en la producción de refrigeradores u otros grupos de refrigeración. En este caso, la mezcla de formación de espuma se inyecta en un proceso discontinuo se inyecta en el denominado armario y debe llenar allí el espacio disponible. En este caso, la espuma es sometida a una tensión de flujo, lo cual aumenta el riesgo de la formación de defectos. Adicionalmente, los materiales utilizados juegan un papel importante. El revestimiento interior está hecho generalmente de material sintético y la envuelta exterior del refrigerador está hecha de una capa de cobertura de metal. No deben existir defectos de la espuma que procedan de la interacción con estos materiales, o de impurezas que se encuentren eventualmente sobre los mismos. Las composiciones de acuerdo con la invención muestran aquí una capacidad superior de reprimir defectos en la espuma bajo estas condiciones. Con ello se obtiene, también en el caso de utilizar capas de cobertura delgadas tales como, p. ej. capas de cobertura de metal y/o capas de cobertura de material sintético, una superficie lisa del refrigerador, ya que se reprime la tendencia a la formación de defectos en la capa límite. Las capas de cobertura de material sintético pueden ser capas de cobertura de, p. ej., polipropileno,

polietileno o de HIPS (siglas inglesas de poliestireno de alto impacto).

En otra forma de realización preferida de la presente invención, se emplean las composiciones de acuerdo con la invención en la fabricación de elementos compuestos. En este caso, en un proceso discontinuo, la composición de formación de espuma se inyecta entre dos capas de cobertura. En este caso, pueden utilizarse formulaciones tanto de PUR como de PIR. Como capas de cobertura entran en consideración diferentes materiales. La mayoría son capas de cobertura de metal para la producción de elementos compuestos de metal, que encuentran aplicación en la industria de la construcción. Sin embargo, también se puede emplear en una o en las dos caras capas de material sintético. Los elementos compuestos, así obtenidos, a menudo denominados también paneles, se pueden utilizar en diversos campos como la industria de la construcción (fachadas), en el sector del automóvil (el sector de caravanas), el montaje de ferias (paredes de entramado) o la fabricación de muebles. Sobre todo en el caso de utilizar por ambas caras capas de cobertura de material sintético pueden fabricarse en este caso elementos compuestos muy ligeros. Como capas de cobertura pueden emplearse, por ejemplo, los siguientes materiales: PMMA (poli(metacrilato de metilo), HIPS (poliestireno de alto impacto), PP (polipropileno), Resopal, tipos de papel reforzados con fibras. Aquí pueden plantearse problemas particulares de revestimientos sobre las superficies de plástico o coadyuvantes de elaboración (agente de separación) sobre las capas de cobertura de metal, que pueden ser perjudiciales para la formación de la espuma. Generalmente, las composiciones de acuerdo con la invención muestran aquí ventajas en las calidades de la superficie, ya que aparecen menos defectos de la espuma que en el caso de utilizar siloxanos según el estado conocido de la técnica. Adicionalmente a los aspectos estéticos, se puede mejorar también la adherencia de las capas de cobertura sobre la espuma.

En otra forma de realización preferida, las composiciones de acuerdo con la invención (o bien los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención) se utilizan en la preparación continua de poliuretano o paneles de metal a base de poliisocianurato. En este caso, en un laminador de doble cinta, a velocidades de las cintas de a lo sumo 25 m/min, se aplica la mezcla de formación de espuma sobre la capa de metal inferior a través de un cabezal mezclador de desplazamiento. A menudo, en este caso las capas de cobertura de metal están perfiladas. En el laminador la mezcla ascendente alcanza entonces la capa de cobertura superior, con lo que se forma un panel de metal conformado de manera continua, el cual se corta a la longitud deseada en el extremo de salida del laminador.

En este caso, la mezcla de formación de espuma debe cubrir, a menudo, por completo a las capas de cobertura perfiladas y llenar el espacio entre las capas de cobertura. En la mayoría de los casos, la mezcla de formación de espuma es dosificada aquí a partir de un cabezal mezclador en el que se puede encontrar una denominada lira de vertido. Con una lira de vertido se descarga la mezcla de una pluralidad de aberturas a lo largo de la dirección de la cinta. Para obtener una distribución uniforme de la espuma por todo lo ancho del panel, el cabezal mezclador se mueve transversalmente por todo lo ancho del panel. Otra tarea consiste en este caso en evitar defectos de la superficie que pueden proceder aquí de revestimientos sobre las capas de cobertura de metales (recubrimientos de bobinas), ya que a menudo contienen antiespumantes, que pueden ser perjudiciales para la espuma o bien la formación de espuma. Generalmente, las composiciones de acuerdo con la invención muestran ventajas en las calidades de las superficies, ya que aparecen menos defectos de la espuma de poliéter que cuando se utilizan poliéter-siloxanos de acuerdo con el estado actual de la técnica.

En una forma de realización preferida adicional, las composiciones (siloxanos) de acuerdo con la invención se utilizan en la fabricación continua de paneles basados en poliuretano o poliisocianurato con capas de cobertura flexibles. En este caso, la mezcla de formación de espuma se aplica sobre la capa de cobertura inferior en un laminador de doble cinta a velocidades de las cintas de cómo máximo 45 m/min, a través de varios cabezales mezcladores. En el laminador, la mezcla ascendente alcanza entonces la capa de cobertura superior, con lo que resulta un panel formado de manera continua, el cual se corta en el extremo de salida del laminador a la longitud deseada.

En este caso se puede utilizar una pluralidad de diferentes capas de cobertura tal como, por ejemplo, papel, aluminio, asfalto, velos de fibras, películas de múltiples capas de diversos materiales, etc.

En este caso, la mezcla de formación de espuma, debido a las elevadas velocidades de las cintas debe fluir en un corto período de tiempo de manera lo más uniformemente posible, con el fin de que se pueda producir una espuma homogénea sin compactaciones ni distribuciones irregulares del tamaño de las celdillas. Debido a las altas cantidades de descarga que aquí se necesitan, pueden utilizarse en este caso también instalaciones con más de un cabezal mezclador, descargándose luego la mezcla de formación de espuma en varios cordones sobre el laminador. Este proceso también se designa "deposición de dedos".

Las propiedades muy diferentes de los materiales de las capas de cobertura representan un desafío adicional, ya que dependiendo del material, pueden surgir problemas tales como, por ejemplo, efectos de desespumación por la contaminación de las capas de cobertura, una mala adherencia, un aumento del estrés de flujo en superficies muy ásperas. Aquí se encuentra en un primer plano la prevención de defectos de la superficie. Generalmente, las composiciones de acuerdo con la invención muestran ventajas en las calidades de la superficie, ya que aparecen menos defectos de la espuma que cuando se utilizan poliéter-siloxanos de acuerdo con el estado actual de la técnica.

La presente invención se describirá con mayor detalle con ayuda de las figuras, Fig. 1 a Fig. 7, sin limitarse a las mismas. Las figuras muestran fotos de las superficies de la espuma después de retirar una chapa de acero de aprox. 5 x 20 cm de algunas de las espumas producidas en el Ejemplo 2b. La Fig. 1 muestra la superficie de acuerdo con el Comp. 3, la Fig. 2 muestra la superficie de acuerdo con el Comp. 4, la Fig. 3 muestra la superficie de acuerdo con el ensayo 10, la Fig. 4 muestra la superficie de acuerdo con el Ensayo 11, la Fig. 5 muestra la superficie de acuerdo con el Ensayo 12, la Fig. 6 muestra la superficie de acuerdo con el Ensayo 13 y la Fig. 7 muestra la superficie de acuerdo con el Ensayo 14.

En los ejemplos indicados a continuación, se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin limitar la invención, cuyo alcance de aplicación resulta de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Preparación de poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención

El siloxano Si-H-funcional a emplear se preparó como en el Ejemplo 1 del documento EP 1439200 a partir de las correspondientes materias primas de siloxano mediante equilibrado (para la preparación de siloxanos con una modificación terminal debe utilizarse un polimetil-hidrógeno-siloxano con funcionalidad hidroxil en posición terminal como materia prima). El tipo y la cantidad de materias primas se eligieron de manera que se obtuviera la estructura de siloxano deseada en cada caso.

La preparación de los alil-poliéteres se llevó a cabo de manera análoga al método descrito en el Ejemplo 1 del documento DE 19940797, utilizándose en este caso alcohol alílico como iniciador y de manera correspondiente óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de estireno.

Los poliéteres que comienzan con alilo se eterificaron de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE 102005001076 mediante reacción con cloruro de metilo (remate en los extremos).

Las reacciones de hidrosililación (reacciones de los siloxanos Si-H-funcionales con los alil-poliéteres) se llevaron a cabo de manera correspondiente al Ejemplo 1 en el documento EP 1 520 870.

En la Tabla 2 están recopiladas las estructuras utilizadas de los radicales R¹ modificadores.

La Tabla 3 describe los siloxanos de acuerdo con la invención. Se utilizaron las denominaciones e índices utilizados en la fórmula (I). Todos los datos en % en la Tabla 2 y la Tabla 3 están en % en moles.

Tabla 2: Descripción de las cadenas laterales R¹

R ¹	R'	R''	R'''	X	Y	Z
A	35% de Me; 65% de H	H	-	3	23	1
B	38% de Me; 68% de H	Me	-	3	23	1
C	20% de Me; 80% de H	Me	-	3	17	1
D	100% de H	Me	-	3	13	1
E	25% de Me; 75% de H	H	-	3	13	1
F	100% de H	Me	-	3	10	1
G	20% de Me; 80% de H	Me	-	3	25	1
H	52% de Me; 48% de H	Me	-	3	27	1
I	45% de Me; 55% de H	Me	-	3	29	1
K	13% de Me; 87% de H	Me	-	3	11,5	1
L	20% de Me; 80% de H	H	-	3	26	1
M	17% de Me; 83% de H	Me	-	3	29	1
N		C ₁₆ H ₃₃	-	0	0	0

ES 2 480 716 T3

O	18% de Me; 82% de H	(CO)-R ^m	Me	3	24,5	1
P	20% de Me; 20% de Et; 60% de H	Me	-	3	23	1
Q	20% de Me; 20% de Ph; 60% de H	Me	-	3	21	1

Me = metilo, Et = etilo, Ph = fenilo

- 5 Sobre la base de las cadenas laterales R¹ descritas en la Tabla 2 con las denominaciones A a Q se prepararon los siloxanos recopilados en la Tabla 3.

Tabla 3: Descripción de los siloxanos según la fórmula (I)

Siloxano	R	R ²	R ¹	n	m
1	R ¹	R ¹	50% de A; 50% de B	40	4
2	R ¹	R ¹	50% de D; 50% de E	40	4
3 conforme a la invención	Me	Me	50% de A; 50% de G	25	2
4 conforme a la invención	Me	Me	50% de A; 50% de B	20	1,5
5 conforme a la invención	R ¹	R ¹	70% de D; 30% de E	20	0,5
6	R ¹	R ¹	70% de D; 30% de L	42	2
7	Me	Me	70% de C; 30% de E	52	8
8	Me	Me	75% de F; 25% de L	55	7
9 conforme a la invención	Me	Me	60% de K; 20% de H; 20% de L	20	3
10	Me	Me	60% de I; 20% de O; 20% de L	40	7
11	R ¹	R ¹	75% de M; 25% de L	130	10
12	R ¹	R ¹	50% de L; 30% de G; 20% de N	60	8
13	Me	Me	60% de O; 20% de H; 20% de L	75	5
14 conforme a la invención	Me	Me	50% de A; 50% de Q	25	2
15 conforme a la invención	R ¹	R ¹	50% de A; 50% de P	25	2

10 Ejemplo 2: Aplicación de los poliéter-siloxanos en la formación de espuma

Las ventajas técnicas de aplicación con respecto al estado conocido de la técnica, que permiten el empleo de los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención en formulaciones de espuma rígida, se ilustran mediante los siguientes Ejemplos de aplicación.

- 15 La realización de las formaciones de espuma tuvo lugar en el procedimiento de mezclado manual. Para ello, polioliol, ignífugos, catalizadores, agua, estabilizador de la espuma convencional o bien de acuerdo con la invención y agente propelente se pesaron en un vaso de precipitados y se mezclaron con un agitador con plato (6 cm de diámetro) durante 30 s a 1000 rpm. Mediante pesaje renovado se determinó la cantidad de agente propelente evaporada en el proceso de mezclado y se completó de nuevo. Ahora, se añadió el isocianato (MDI), la mezcla
- 20 de reacción se agitó durante 5 s con el agitador descrito anteriormente a 3000 rpm e inmediatamente se transfirió a un molde de aluminio termostático, que estaba revestido con una película de polietileno. La temperatura del molde y la geometría variaron en este caso dependiendo de la formulación de la espuma. La cantidad de partida (la base eran aprox. 100 g de polioliol) de la formulación de espuma se midió en este caso de manera que la espuma
- 25 resultante se encontraba por encima de un 15% la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde.

- Un día después de la formación de espuma, se analizaron las espumas. Superficie y defectos internos fueron evaluados subjetivamente con ayuda de una escala de 1 a 10, en donde 10 representa una espuma no alterada y 1 representa una espuma muy alterada. La estructura de los poros (número medio de celdillas por 1 cm) se evaluó
- 30 visualmente en una superficie de corte mediante comparación con las espumas comparativas. El índice de conductividad térmica se midió en rodajas de 2,5 cm de espesor, con un aparato del tipo Hesto Lambda Control a temperaturas en las caras inferior y superior de la muestra de 10°C y 36°C. El porcentaje en volumen de celdillas cerradas se determinó con un aparato del tipo AccuPyc 1330 de la razón social Micromeritics, basado en el

principio del desplazamiento de gas. Las resistencias a la compresión de las espumas se midieron en probetas en forma de cubo con una longitud de los lados de 5 cm de acuerdo con la Norma DIN 53421 hasta una compresión de 10% (se indica la tensión de compresión máxima que aparece en este intervalo de mediciones).

5 **Ejemplo 2a: Sistema de espuma rígida de PUR para el aislamiento de muebles de refrigeración**

Se utilizó una formulación adaptada a este sector de aplicación de acuerdo con la Tabla 4, la cual se espumó en cada caso con estabilizadores de la espuma de poliéter-siloxano de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 (denominación, véase la Tabla 3) y dos estabilizadores de la espuma de poliéter-siloxano no de acuerdo con la invención (Tegostab B 1048, un poliéter-siloxano totalmente rematado con butilo, y Tegostab B 8408, un poliéter-siloxano no rematado, es decir, que presenta exclusivamente grupos OH de la razón social Evonik Goldschmidt GmbH). En este caso, la mezcla de reacción se incorporó en un molde de aluminio termostatzado a 45°C de un tamaño de 145 cm x 14,5 cm x 3,5 cm.

15 Tabla 4: Formulación del aislamiento de refrigeradores

Componente	Proporción en peso
Daltolac R 471*	100 partes
N,N-dimetilciclohexilamina	1,5 partes
Agua	2,6 partes
Ciclo-pentano	13,1 partes
Poliéter-siloxano	1,5 partes
Desmodur 44V20L**	198,5 partes

* Poliéter-poliol de la razón social Huntsman

** MDI polimérico de la razón social Bayer; 200 mPa * s; 31.5% de NCO; funcionalidad 2,7.

20 Los resultados expuestos en la Tabla 5 demuestran que los poliéter-siloxanos 3, 5 y 9 de acuerdo con la invención posibilitan conductividades térmicas generalmente más bajas que los dos estabilizadores comparativos no de acuerdo con la invención. En el caso de los siloxanos 2, 5, 8 y 9 la superficie de la espuma está menos alterada que en los estabilizadores comparativos.

25 Tabla 5: Resultados del aislamiento de refrigeradores

Ensayo	Siloxano	Defectos (1-10) arriba/abajo/dentro	Celdillas/cm	Valor λ mW/m ² *K	Carácter cerrado de las celdillas / %
Comp. 1	B 1048*	7 / 6 / 7	40-44	22,6	93
Comp. 2	B 8408*	7 / 6 / 6	35-39	23,1	91
1	1	7 / 8 / 7	40-44	22,1	94
2	2	8 / 7 / 8	40-44	22,0	93
3	3 conforme a la invención	7 / 8 / 8	40-44	21,8	94
4	5 conforme a la invención	8 / 7 / 7	40-44	21,9	92
5	6	7 / 8 / 9	45-50	21,8	92
6	7	7 / 8 / 7	40-44	22,0	92
7	8	8 / 7 / 7	40-44	22,1	94
8	9 conforme a la invención	8 / 7 / 7	40-44	21,9	93
9	10	7 / 8 / 9	45-50	22,1	92

* Ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención; TEGOSTAB B 1048 y TEGOSTAB B 8408 son estabilizadores de espumas de poliéter-siloxano de la razón social Evonik Goldschmidt GmbH

30 **Ejemplo 2b: Sistema de espuma rígida de PUR para elementos compuestos metálicos**

Se utilizó una formulación ajustada para este sector de aplicación (véase la Tabla 6), que en cada caso se espumó con un estabilizador de la espuma de poliéter-siloxano de acuerdo con la invención (designación de acuerdo con la Tabla 3) y dos estabilizadores de la espuma de poliéter-siloxano no de acuerdo con la invención (Tegostab B 8443, un poliéter-siloxano que presenta exclusivamente grupos metiléter y Tegostab B 8486, un poliéter-siloxano que presenta exclusivamente grupos OH de la razón social Evonik Goldschmidt GmbH). En este caso, la mezcla

de reacción se incorporó en un molde de aluminio termostatzado a 40°C de 50 cm x 50 cm x 5 cm de tamaño que previamente se había forrado con películas de polietileno y en el que luego se dispuso en el fondo una capa de cobertura de chapa de acero. Al día siguiente, la chapa se desprendió de la espuma y la espuma se evaluó a continuación. Para la preparación de las fotos (Fig. 1 a Fig. 7), se repitieron los ensayos, pero en lugar de la capa de cobertura de chapa de acero de 50 cm x 50 cm sólo se utilizó una tira de chapa de 20 cm x 5 cm.

Tabla 6: Formulaciones para el elemento compuesto metálico

Componente	Proporción en peso
Mezcla de poliéter-poliol	70 partes
Tris(1-cloro-2-propil)fosfato	30 partes
N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina	0,2 partes
N,N-dimetilciclohexilamina	2,0 partes
Agua	2,5 partes
n-pentano	6,0 partes
Poliéter-siloxano	2,0 partes
Desmodur 44V20L**	140 partes

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

Los resultados expuestos en la Tabla 7 demuestran que los poliéter-siloxanos 3 a 5, así como 9, 14 y 15 de acuerdo con la invención ofrecen de nuevo conductividades térmicas más bajas que los dos estabilizadores comparativos no de acuerdo con la invención. Después de desprender la capa de cubierta de chapa de acero de la cara inferior de la espuma quedan al descubierto los defectos de la espuma situados por debajo (Figs. 1 a 7). Los poliéter-siloxanos de acuerdo con la invención muestran una clara reducción de la formación de rechupes y, por consiguiente, una mejor calidad de la superficie que los productos comparativos.

Tabla 7: Resultados del aislamiento de refrigeradores

Ensayo	Siloxano	Defectos (1-10) arriba/abajo/dentro	Celdillas/cm	Valor λ mW/m²K	Carácter cerrado de las celdillas / %
Comp. 3	B 8443*	7 / 5** / 8	45-50	22,3	94
Comp. 4	B 8486*	7 / 4** / 7	40-44	23,0	93
10	1	7 / 9** / 8	45-50	21,9	94
11	2	7 / 8** / 8	45-50	22,0	92
12	3 conforme a la invención	7 / 8** / 7	45-50	21,8	94
13	4 conforme a la invención	8 / 9** / 7	45-50	21,8	94
14	5 conforme a la invención	8 / 8** / 8	45-50	22,0	93
15	6	7 / 8 / 7	45-50	21,9	94
16	7	7 / 7 / 8	45-50	22,1	92
17	8	7 / 8 / 7	45-50	21,8	93
18	9 conforme a la invención	7 / 7 / 8	45-50	21,8	94
19	10	7 / 7 / 7	45-50	22,0	92
20	12	7 / 8 / 8	45-50	22,0	94
21	14 conforme a la invención	7 / 8 / 7	45-60	21,9	93
22	15 conforme a la invención	8 / 7 / 7	45-50	21,9	94

* Ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención; TEGOSTAB B 8443 y TEGOSTAB B 8486 son estabilizadores de espumas de poliéter-siloxano de la razón social Evonik Goldschmidt GmbH

** La calidad de la espuma de la cara inferior después de retirar la chapa la muestran las figuras Fig. 1 a Fig. 7 (para las fotos solamente retiraron de las espumas tiras de metal de 5 cm de ancho). La Fig. 1 muestra la superficie de acuerdo con Comp. 3, la Fig. 2 muestra la superficie de acuerdo con Comp. 4, la Fig. 3 muestra la superficie de acuerdo con el ensayo 10, la Fig. 4 muestra la superficie de acuerdo con el ensayo 11, la Fig. 5 muestra la superficie de acuerdo con el ensayo 12, la Fig. 6 muestra la superficie de acuerdo con el ensayo 13 y la Fig. 7 muestra la superficie de acuerdo con el ensayo 14

Ejemplo 2c: Sistema de espuma rígida de PIR para placas aislantes

Se utilizó una formulación ajustada para este sector de aplicación (véase la Tabla 8), que se espumó con varios estabilizadores de la espuma de poliéster-siloxano de acuerdo con la invención (designación de acuerdo con la Tabla 3) y dos estabilizadores de la espuma de poliéster-siloxano no de acuerdo con la invención (Tegostab B 1048 y Tegostab B 8466 de la razón social Evonik Goldschmidt GmbH). En este caso, la mezcla de reacción se incorporó en un molde de aluminio termostatzado a 50°C de 50 cm x 25 cm x 5 cm de tamaño.

Tabla 8: Formulaciones para la placa aislante

Componente	Proporción en peso
Stepanpol PS 2352*	100 partes
Tris(1-cloro-2-propil)fosfato	15 partes
N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentiamina	0,2 partes
Octoato de potasio (al 75% en peso en dietilenglicol)	4,0 partes
Agua	0,4 partes
n-pentano	20 partes
Poliéster-siloxano	2,0 partes
Desmodur 44V20L**	200 partes

* Poliéster-polol de la razón social Stepan

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

Los resultados expuestos en la Tabla 9 demuestran que los poliéster-siloxanos 3 a 5, así como 9, 14 y 15 de acuerdo con la invención posibilitan conductividades térmicas más bajas y una mejor calidad de la espuma en la cara inferior que los productos comparativos no de acuerdo con la invención.

Tabla 9: Formulaciones para la placa aislante

Ensayo	Siloxano	Defectos (1-10) arriba/abajo/dentro	Celdillas/cm	Valor λ mW/m*K	Carácter cerrado de las celdillas / %
Comp. 5	B 1048*	6 / 7 / 8	40-45	23,0	92
Comp. 6	B 8466*	6 / 7 / 8	45-50	22,8	94
23	1	7 / 8 / 8	45-50	22,3	93
24	2	8 / 8 / 8	45-50	22,5	93
25	3 conforme a la invención	7 / 8 / 8	45-50	22,2	92
26	4 conforme a la invención	7 / 8 / 7	45-50	22,3	94
27	5 conforme a la invención	8 / 8 / 8	45-50	22,4	93
28	6	8 / 7 / 8	45-50	22,3	92
29	9 conforme a la invención	7 / 8 / 7	45-50	22,4	94
30	11	6 / 9 / 7	45-50	22,5	92
31	12	7 / 9 / 7	45-50	22,5	93
32	13	8 / 8 / 7	45-50	22,3	92
33	14 conforme a la invención	7 / 8 / 7	45-50	22,5	94
34	15 conforme a la invención	8 / 7 / 7	45-50	22,4	93

* Ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención; TEGOSTAB B 1048 y TEGOSTAB B 8466 son estabilizadores de espumas de poliéter-siloxano de la razón social Evonik Goldschmidt GmbH

REIVINDICACIONES

1. Poliéter-siloxanos de la fórmula (I)
- 5 $R-Si(CH_3)_2-O-[-Si(CH_3)_2-O-]_n-[-Si(CH_3)R^1-O-]_m-Si(CH_3)_2-R^2$
- con
 R, R¹ y R² iguales o diferentes,
 R y/o R² es metilo o R¹,
- 10 R¹, iguales o diferentes, $-(CH_2)_x-(O)_z-(CH_2-CHR'-O)_y-R''$,
 R', iguales o diferentes, -H, -CH₃, -CH₂CH₃ o radical fenilo,
 R'', iguales o diferentes, -H, $-(CO)-R'''$, $-(CO)-NH-R'''$ o -alquilo,
 R''', iguales o diferentes, alquilo C₁ a C₄₀, arilo C₁ a C₄₀ o alquil C₁ a C₄₀-arilo,
 n+m+2 = 10 a 85,
- 15 m = 0 a 20,
 x = 2 a 15,
 y = 1 a 40,
 z = 0 ó 1,
- en donde los componentes (CH₂-CHR'-O) pueden ser iguales o diferentes,
 20 con la condición de que para m = 0, al menos un radical R o R² es igual a R¹,
 y que para z = 0 se cumple que x e y = 0, y R'' contiene al menos 3 átomos de carbono, en donde en como máximo 70% en moles, de los radicales R¹ en el siloxano, z = 0,
 o una mezcla de los mismos,
- caracterizado por que por término medio (media numérica, promediada para todos los compuestos de fórmula (I))
 25 de 10 a 90% en moles de los radicales R'' no son radicales hidrógeno, sino preferiblemente $-(CO)-R'''$, $-(CO)-NH-R'''$
 o -alquilo, preferiblemente radicales alquilo C₁ a C₄₀ y de manera particularmente preferida exclusivamente
 radicales metilo, y las restantes partes de los radicales R'' son átomos de hidrógeno, en donde, por término medio
 m = 0 a 5, n + m + 2 = 10 a 40, x = 3 e y = 5 a 25.
- 30 2. Poliéter-siloxanos según la reivindicación 1, caracterizados por que el cociente Q = (n+m) / m es mayor que -
 igual a 5.
3. Poliéter-siloxanos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados por que, por término medio, al menos 75% en
 35 moles y preferiblemente 90% en moles de los radicales R y R² son iguales a R¹.
4. Poliéter-siloxanos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que, por término medio
 (media numérica, promediada para todos los compuestos de fórmula (I)), al menos 50% en moles de los R' son -
 H.
- 40 5. Uso de poliéter-siloxanos según una de las reivindicaciones 1 a 5 para o en la producción de espumas de
 poliuretano o espumas de poliisocianurato.
6. Composición, adecuada para la producción de espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato que
 45 contiene al menos un componente isocianato, al menos un componente polioli, al menos un estabilizador de la
 espuma, al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, agua y/o agentes propelentes y, opcionalmente, al
 menos un ignífugo y/u otros aditivos, caracterizada por que como estabilizador de la espuma está contenido al
 menos un poliéter-siloxano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato por reacción de una
 50 composición según la reivindicación 6.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que se producen materiales compuestos y/o paneles.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la espuma rígida se espuma sobre una capa de
 55 cobertura o entre dos capas de cobertura.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que al menos una capa de cobertura es una capa de
 cobertura de metal o de material sintético.

ES 2 480 716 T3

11. Espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, que se pueden obtener mediante un procedimiento según la reivindicación 7.
- 5 12. Espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato según la reivindicación 11, caracterizadas por que contienen 0,1 a 10 partes en masa de poliéter-siloxano, referidas a 100 partes en masa de componente poliol.
13. Uso de las espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato según la reivindicación 11 ó 12, como placas aislantes y medios de aislamiento.
- 10 14. Aparato de refrigeración que contiene una espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato según una de las reivindicaciones 11 y 12.

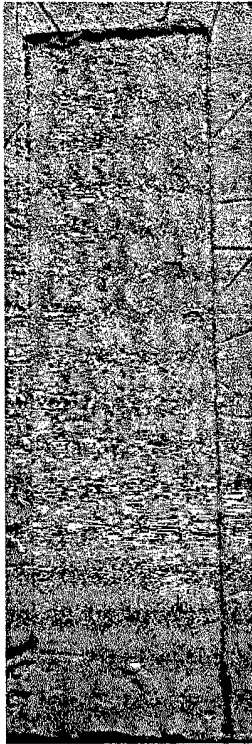


Fig. 1

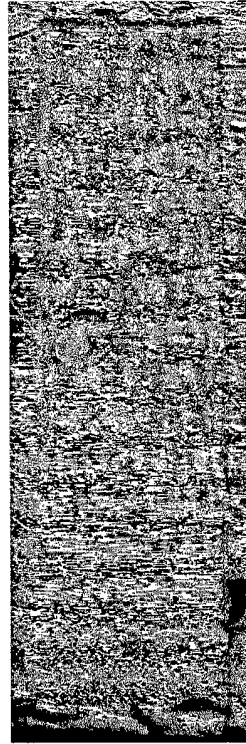


Fig. 2

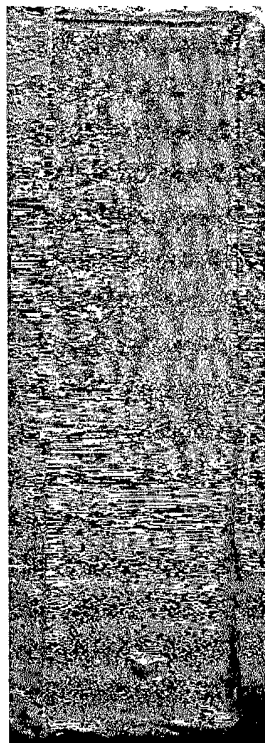


Fig. 3

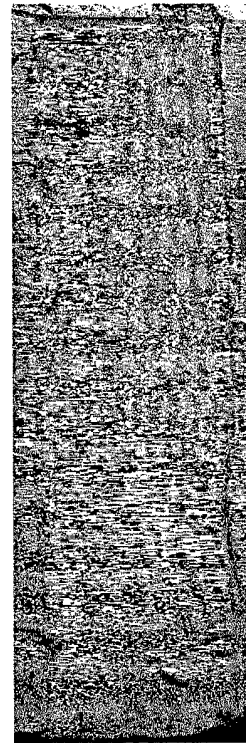


Fig. 4

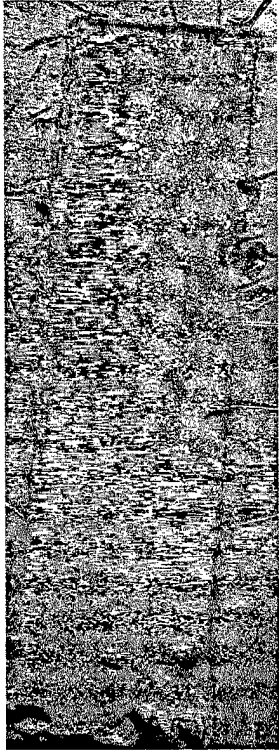


Fig. 5

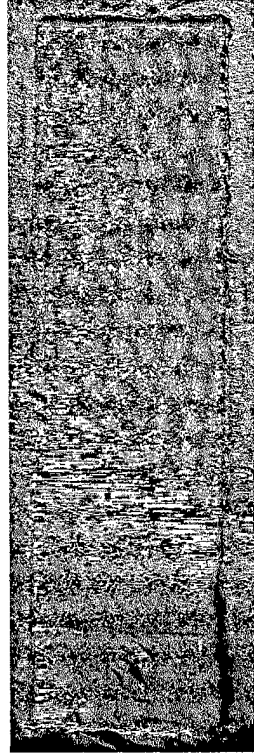


Fig. 6

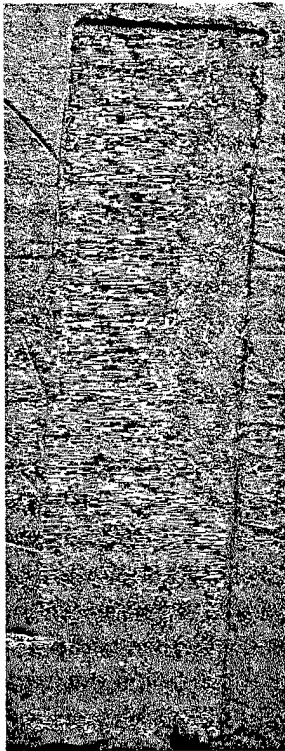


Fig. 7