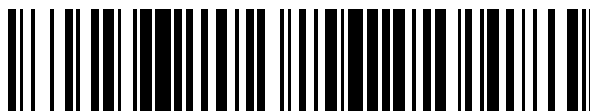


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 205**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/38** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

**C08G 18/16** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12160503 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2511315**

54 Título: **Composición, que contiene amidas especiales y siloxanos organomodificados, adecuada para la producción de espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

**15.04.2011 DE 102011007479**

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

**09.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 678 205 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

Composición, que contiene amidas especiales y siloxanos organomodificados, adecuada para la producción de espumas de poliuretano

5 El objeto de la presente invención son composiciones según la reivindicación 1, adecuadas para la producción de espumas de poliuretano, que presentan al menos un componente de poliol, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano o isocianurato, opcionalmente un agente de expansión, dado el caso aditivos adicionales y dado el caso un componente de isocianato, que están caracterizadas porque presentan adicionalmente una mezcla, 10 que presenta al menos una amida especial y al menos un compuesto de siloxano, ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) a desde 1 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1, un procedimiento para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, en particular espumas duras), el uso de los plásticos celulares, en particular como materiales aislantes así como los propios materiales aislantes.

15 En la producción de espumas a base de polioles e isocianatos se utilizan con frecuencia aditivos que estabilizan las células o la espuma, que se encargan de una estructura de espuma uniforme y con pocas alteraciones y con ello influyen positivamente en las propiedades de uso del plástico celular en una medida esencial. Son especialmente eficaces los tensioactivos a base de siloxanos modificados orgánicamente, que por tanto representan el tipo 20 preferido de los estabilizadores de espuma.

Estos siloxanos se añaden durante la espumación a menudo no en forma pura, sino mezclados con componentes adicionales que no contienen silicio. Esto puede servir para mejorar la capacidad de dosificación, dado que a menudo solo tienen que añadirse cantidades muy reducidas de siloxano a la mezcla que debe espumarse. Además, 25 el componente de mezclado también puede mejorar la solubilidad de los siloxanos en la mezcla de poliol y con ello influir adicionalmente en la espumación y las propiedades de la espuma.

Puede resultar ventajoso que el componente de mezclado tenga igualmente propiedades tensioactivas, que influyen positivamente en las propiedades de la espuma. Así, últimamente se requieren con cada vez mayor frecuencia 30 espumas de poliuretano, que presenten contenido lo más reducidos posibles en estabilizadores de espuma de siloxano o también que no presenten ningún estabilizador que contenga siloxano.

Por el estado de la técnica se conocen diferentes estabilizadores de espuma o componentes de mezclado:

35 El documento EP 0839852 A2 describe la producción de espuma de poliuretano usando siloxanos en mezclas con aceites vegetales que consisten en diferentes triglicéridos. Sin embargo, los aceites no parecen tener ninguna influencia sobre la calidad de la espuma.

40 En las solicitudes DE 1802500 y DE 1802503 se describen alcanolamidas, que se obtienen por ejemplo mediante la reacción de dietanolamina con ácidos grasos naturales o glicéridos que se producen de manera natural, y su uso como componente de poliol en la producción de espumas de poliuretano. En la descripción se menciona la posibilidad de que pueda prescindirse del uso de tensioactivos de siloxano. En este caso se utilizan las amidas como componente de poliol y representan una parte considerable de la formulación. La producción de espuma en los ejemplos tiene lugar con siliconas como aditivo estabilizante, que se utilizan en porcentajes de menos del 5% con 45 respecto a la amida.

De manera similar, en las solicitudes DE 1745443, DE 1745459 y US 3578612 se describen alcanolamidas de ácidos graso polimérico o alcoxilatos de los mismos, que se usan como componente de poliol para la producción de 50 espumas de poliuretano. Durante la espumación está también presente siempre un siloxano como estabilizador en cantidades reducidas (menos de 5% con respecto a la amida).

En el documento EP 0767199 se describe el uso de dietanolamida a base de soja para mejorar la solubilidad de pentano. A este respecto, durante la espumación se utilizan siloxanos habituales en el mercado como estabilizador. Los porcentajes de dietanolamida son al menos 20 veces mayores que los porcentajes de siloxano. Con ello, el 55 porcentaje de siloxano es menor del 5% con respecto a la amida.

En el documento US 3629308 se describen poliéteres iniciados con butanol como componente de mezclado para organosiloxanos.

60 En el documento EP 0048984 B1 se describen mezclas de siloxanos con diferentes tensioactivos solubles en agua para su uso en una espuma de poliéster-poliuretano. Estos tensioactivos son a menudo difícilmente biodegradables.

En el documento EP 0043110 A1 se describen mezclas de siloxanos con disolventes, tales como por ejemplo alcoxilatos en glicerina, agua, TMP, butanol o nonilfenol para su uso en espuma de poliuretano altamente elástica. 65

En el documento US 5236961 se describe la producción de espumas de poliuretano usando etoxilatos de alquilfenol como estabilizadores de espuma, procediendo estos de fuentes petroquímicas.

5 En el documento EP 0734404 se describe la producción de espumas de PU usando poli(óxidos de alquileo), componiéndose los poli(óxidos de alquileo) usando el 10-90% de óxido de butileno.

10 El documento EP 1985642 A1 describe una composición para la producción de una espuma de poliuretano que comprende un catalizador de uretano de amina terciaria así como un aditivo de amida, tratándose en particular de productos de reacción de ácidos carboxílicos C1 a C36 con polietileno-poliaminas y polipropileno-poliaminas.

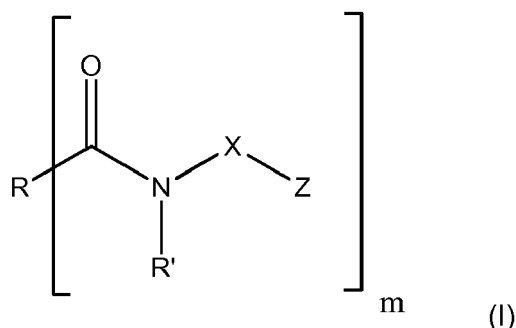
15 Muchos de los estabilizadores de espuma descritos en el estado de la técnica, en particular los que son a base de Si, o componentes de mezclado se caracterizan por una toxicidad desfavorable, una mala biodegradabilidad o sensibilidad a la hidrólisis.

20 En particular en el caso del uso de espumas de poliuretano como materiales aislantes se requieren tales espumas de poliuretano, que presenten un coeficiente de conductividad térmica (valor lambda) pequeño.

El objetivo de la presente invención era proporcionar espumas de poliuretano, que no presenten una o varias de las desventajas mencionadas anteriormente. En particular deben proporcionarse espumas de poliuretano, que presenten un coeficiente de conductividad térmica pequeño.

25 Sorprendentemente se ha encontrado que este objetivo puede alcanzarse usando composiciones según la reivindicación 1 en la producción de espumas de poliuretano, que contienen una mezcla, que presenta al menos una amida especial y al menos un compuesto de siloxano, ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) (en la mezcla) a más de 1 con respecto a 10.

30 Por tanto, el objeto de la presente invención es una composición según las reivindicaciones, adecuada para la producción de espumas de poliuretano, que presenta al menos un componente de polioliol, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano o isocianurato, opcionalmente un agente de expansión, dado el caso aditivos adicionales y dado el caso un componente de isocianato, y que está caracterizada porque la composición presenta adicionalmente una mezcla, que presenta al menos una amida de fórmula (I)



35 y al menos un compuesto de siloxano, ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) a desde 1 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1, conteniendo la composición como amida de fórmula (I) al menos un compuesto de fórmula (II), tal como se indica en la reivindicación 1.

40 Igualmente es un objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato (espumas de poliuretano), mediante la reacción de las composiciones según la invención.

45 Además, son objeto de la presente invención espumas de poliuretano, que contienen al menos un compuesto de amida según la fórmula (I) y al menos un compuesto de siloxano, que pueden obtenerse preferiblemente mediante el procedimiento según la invención, en cada caso según las reivindicaciones 10 u 11.

50 Por lo demás, es un objeto de la presente invención el uso de las espumas de poliuretano según la invención como o para la producción de materiales aislantes, preferiblemente placas de aislamiento, frigoríficos, espumas aislantes, asientos de vehículos, en particular asientos de coches, techos interiores, colchones, espumas de filtro, espumas de empaquetado o espumas de pulverización así como aparatos de enfriamiento, que presentan como material aislante una espuma de poliuretano según la invención.

55 Mediante el uso de las composiciones según la invención pueden producirse espumas de poliuretano, que debido al bajo coeficiente de conductividad térmica presentan un aislamiento térmico especialmente bueno.

Una ventaja adicional del uso de las composiciones según la invención consiste en que estas pueden utilizarse de manera universal con (casi) todos los agentes de expansión conocidos.

5 El uso de la composición según la invención tiene además la ventaja de que pueden producirse espumas de poliuretano con una superficie especialmente buena (pocos defectos en la superficie). Por un lado, esto ayuda en la optimización de la eficiencia energética de aparatos de enfriamiento y, por otro lado, así pueden producirse también aparatos de enfriamiento estéticamente atractivos con capas de cubierta metálicas brillantes usando capas de cubierta metálicas con grosores de material reducidos. En este caso, una espuma con defectos puede conllevar pérdidas de calidad correspondientes, que pueden hacerse visibles por ejemplo mediante abolladuras en la capa de cubierta metálica.

15 Las mezclas utilizadas según la invención tienen además la ventaja de que conducen a una mejor solubilidad de pentano, un agente de expansión muy extendido, con lo que a las composiciones correspondientes para la producción de espuma se le puede añadir más agente de expansión o la tendencia a turbiedades se vuelve menor en las composiciones.

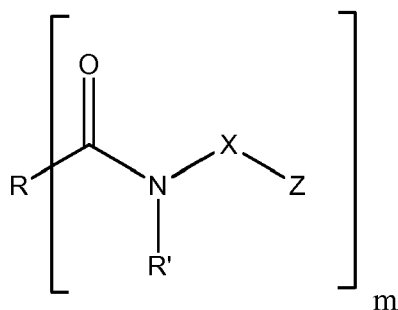
Una ventaja adicional del uso de la mezcla utilizada según la invención consiste en que los compuestos de amida contenidos pueden basarse en gran parte en materias primas renovables.

20 Los objetos según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba estar restringida a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos pretenden comprender no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes, que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos, que pueden obtenerse mediante la extracción de valores (intervalos) individuales o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces su contenido, en particular con respecto al contenido técnico, en cuyo contexto se citó el documento, deberá pertenecer completamente al contenido de divulgación de la presente invención. En el caso de datos en tanto por ciento se trata, si no se indica lo contrario, de datos en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de promedios en peso. Si a continuación se indican parámetros, que se determinaron mediante medición, entonces las mediciones, si no se indica lo contrario, se realizaron a una temperatura de 25°C y una presión de 101,325 Pa.

35 Por espuma de poliuretano (espuma PU) en el marco de la presente invención se entiende espuma, que se obtiene como producto de reacción basándose en isocianatos y poliols o compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano, que proporciona el nombre, también pueden formarse grupos funcionales adicionales, como por ejemplo alofanatos, biurets, ureas o isocianuratos. Por tanto, por espumas PU en el sentido de la presente invención se entienden tanto espumas de poliuretano (espumas PUR) como espumas de poliisocianurato (espumas PIR). Espumas de poliuretano preferidas son espumas duras de poliuretano.

40 La composición según la invención, adecuada para la producción de espumas de poliuretano, en particular espumas duras de poliuretano, que presentan al menos un componente de polioliol, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano o isocianurato, opcionalmente un agente de expansión, dado el caso aditivos adicionales y dado el caso un componente de isocianato, se caracteriza porque la composición adicionalmente presenta una mezcla, que presenta al menos una amida de fórmula (I)

45



(I)

siendo

50 R un resto orgánico que se une a m, preferiblemente resto de hidrocarburo, preferiblemente resto de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente con 8 a 20 átomos de carbono, cuando m = 1 y 1 a 7, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, cuando m = 2 o 3, de manera especialmente preferible resto de hidrocarburo saturado,

R' igual a o diferente de H o un resto orgánico, preferiblemente resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo, alquilarilo, que dado el caso puede presentar átomos de oxígeno o de nitrógeno, en particular grupos hidroxilo o amino, o un resto -X-Z,

m = 1 a 5, preferiblemente m = 1, 2 o 3,

Z igual a o diferente de OH o NHR'', siendo R'' = H o alquilo, en particular alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente H, y

X igual a o diferente de un resto orgánico de doble enlace con al menos dos átomos de carbono, preferiblemente un resto de hidrocarburo, preferiblemente un resto -(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>- siendo w = 2 a 5, de manera especialmente preferible un resto etileno, y al menos un compuesto de siloxano, ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) a desde 1 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1, en particular desde 1 con respecto a 1 hasta 4 con respecto a 1, conteniendo la composición como amida de fórmula (I) al menos un compuesto de fórmula (II), tal como se indica en la reivindicación 1. La amida de fórmula (I) se basa preferiblemente en un ácido graso y una alcanolamina.

Pueden producirse amidas de fórmula (I) adecuadas por ejemplo mediante la reacción de alcanolaminas con ácidos carboxílicos, preferiblemente de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos.

La producción de amidas de ácido puede tener lugar según procedimientos conocidos en el estado de la técnica, así actualmente en los documentos DE 1802500; DE 1802503, DE 1745443, DE 1745459 y US 3578612. En este caso, como materias primas pueden usarse, por ejemplo, los ácidos carboxílicos correspondientes y la formación de amida tener lugar con disociación de agua. Igualmente pueden utilizarse ésteres de ácidos carboxílicos, tal como por ejemplo éster metílico, disociando entonces metanol. Se prefiere especialmente el uso de glicéridos a partir de las grasas y aceites que se producen de manera natural, pudiendo quedar en la mezcla de reacción la glicerina que se produce durante la amidación. Igualmente pueden estar presentes en la mezcla de reacción por ejemplo durante la reacción de triglicéridos con aminas todavía di- y monoglicéridos, cuando las condiciones de reacción se seleccionaron de manera correspondiente. En el caso de usar ésteres de ácidos carboxílicos se utilizan dado el caso catalizadores correspondientes, tales como por ejemplo alcoholatos, que posibilitan una amidación en condiciones relativamente suaves, en comparación con la disociación de agua mencionada anteriormente. En el caso de usar aminas de funcionalidad superior (DETA, AEEA, TRIS), durante la producción de las amidas puede producirse también la formación de amidas cíclicas correspondientes, tales como imidazolininas u oxazolininas.

En el caso de que durante la amidación se usa un catalizador básico, puede ser ventajoso realizar a continuación una neutralización con una cantidad correspondiente de ácido orgánico o inorgánico. El experto en la técnica conoce compuestos adecuados.

Se prefiere especialmente la neutralización de las amidas producidas mediante catálisis básica, con anhídridos orgánicos de ácidos dicarboxílicos, dado que estos pueden reaccionar con las funciones OH- o NH disponibles y de ese modo se unen, y por consiguiente no pueden producirse como emisión posteriormente en la espuma terminada en forma de ácidos carboxílicos libres. Además, por ejemplo en el caso de usar alcoholatos alcalinos en la neutralización se forman entonces ésteres correspondientes, de modo que los alcoholes libres no pueden escapar del sistema.

Anhídridos orgánicos preferidos son anhídridos cíclicos tales como por ejemplo anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídridos de ácidos alquilsuccínicos, tal como anhídrido del ácido dodecilsuccínico o anhídrido del ácido poliisobutilensuccínico, igualmente adecuados son aductos de anhídrido del ácido maleico en poliolefinas correspondientes tal como por ejemplo polibutadienos, copolímeros de anhídrido del ácido maleico y olefinas, copolímeros de estireno-anhídrido del ácido maleico, copolímeros de vinil éter-anhídrido del ácido maleico, así como copolímeros generales que contienen el anhídrido del ácido maleico como monómero, anhídrido del ácido ftálico, dianhídrido de benzofenonatetracarboxilo, dianhídrido del ácido piromelítico, anhídrido del ácido itacónico o estructuras similares. Ejemplos de anhídridos de este tipo que pueden obtenerse comercialmente son, por ejemplo, los tipos Poylvest<sup>®</sup> de Evonik Degussa GmbH o los tipos Ricon<sup>®</sup> MA de Sartomer.

Todas las etapas de reacción pueden realizarse en sustancia o también en disolventes adecuados. En el caso de usar disolventes, el contenido en "sustancia activa" puede encontrarse en el intervalo de desde el 10 hasta el 99% en masa, preferiblemente del 20 al 98% en masa, de manera especialmente preferible del 30 al 97% en masa con respecto a la composición total.

#### Ácidos carboxílicos:

Como ácidos carboxílicos pueden utilizarse para la producción de las amidas de fórmula (I), por ejemplo, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos a base de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o sus derivados.

Ejemplos de restos alquilo de los ácidos monocarboxílicos son: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y similares, en este caso se prefieren ácidos 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico.

- 5 Los ejemplos de grupos alquenoilo contienen: etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares.

Los ejemplos de ácidos aromáticos contienen: arilo y alquilarilo (alquilarilo se establece como un grupo alquilo o arilalquilo sustituido con arilo), tal como por ejemplo: fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, tolilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, salicilo y similares.

15 Ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser, por ejemplo: ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido ftálico. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos pueden usarse, por ejemplo: ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido cítrico.

20 Como ácidos funcionales superiores pueden utilizarse, por ejemplo: ácido trimesínico, ácido piromelítico, ácido benzofenonatetracarboxílico.

25 Ácidos preferidos son ácidos grasos saturados o insaturados de cadena lineal con hasta 40 átomos de C tal como por ejemplo ácido butírico (ácido butanoico), ácido caprónico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaidico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alfa-linolénico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatriénico), ácido gamma-linolénico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homo-gamma-linolénico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nerviónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undecenílico, así como sus mezclas, tal como por ejemplo ácido de aceite de colza, ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de cacahuete y ácido graso de *tall oil*. Además pueden usarse ácidos grasos diméricos y oligoméricos, tal como se producen en la oligomerización de ácidos grasos insaturados.

40 Fuentes de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, especialmente glicéridos, adecuados pueden ser ceras, aceites o grasas vegetales o animales. Por ejemplo pueden usarse: manteca de cerdo, sebo de bovino, grasa de ganso, grasa de pato, grasa de gallina, grasa de caballo, aceite de ballena, aceite de pescado, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de aguacate, aceites de semillas, aceite de coco, aceite de semilla de palma, manteca de cacao, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de calabaza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de pepitas de uva, aceite de sésamo, aceite de linaza, aceite de brotes de soja, aceite de cacahuete, aceite de altramuz, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de ricino, aceite de jatropa, aceite de nuez, aceite de jojoba, lecitina por ejemplo a base de soja, colza o girasoles, aceite de hueso, aceite de pie de buey, aceite de borraja, lanolina, aceite de emú, sebo de venado, aceite de marmota, aceite de visón, aceite de borraja, aceite de cardo, aceite de cáñamo, aceite de calabaza, aceite de onagra, *tall oil*, así como cera de carnauba, cera de abejas, cera de candelilla, cera de ouricuri, cera de caña de azúcar, cera de retamo, cera de caranday, cera de rafia, cera de esparto, cera de alfalfa, cera de bambú, cera de cáñamo, cera de abeto Douglas, cera de alcornoque, cera de sisal, cera de lino, cera de algodón, cera de dammar, cera de té, cera de café, cera de arroz, cera de adelfa, cera de abejas o cera de lana.

#### Aminas:

55 Son adecuadas aminas con al menos una función amina primaria o secundaria para la amidación, que pueden presentar dado el caso uno o varios grupos hidroxilo. Aminas adecuadas son por ejemplo: etilendiamina, dietilentriamina (DETA), triilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), dipropilentiamina, tripropilentiamina, tetrapropilentiamina, pentapropilentiamina, hexapropilentiamina, así como homólogos superiores a base de etilendiamina o propilentiamina, 1,2-propilentiamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-metilendifenilentiamina, isoforondiamina, trimetilhexilmetilentiamina, neopentandiamina, octametilentiamina, polieteraminas tales como polieteramina D 2000 (BASF), polieteramina D 230 (BASF), polieteramina T 403 (BASF), polieteramina T 5000 (BASF) o también los tipos Jeffamin correspondientes de Huntsman, piperazina, aminoetilpiperazina, bis(aminoetil)piperazina, 1,3-diaminopropano, 3-(ciclohexilamino)propilamina, 3-(metilamino)propilamina, N,N-bis-(3-aminopropil)metilamina, (3-(2-aminoetilamino)propilamina), dipropilentiamina, (N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina.

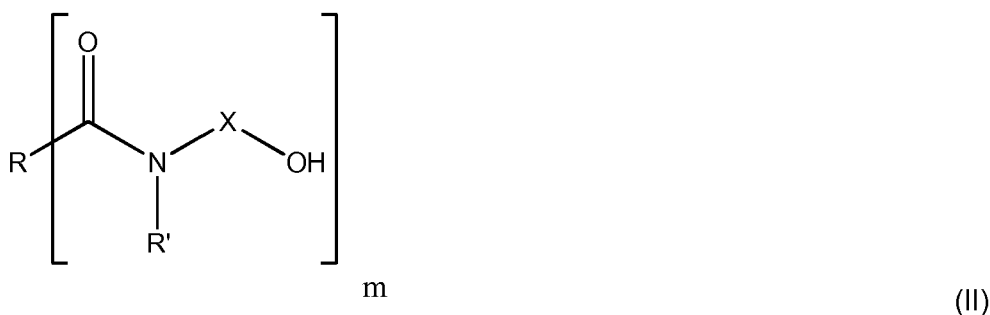
65

Hidroxilaminas adecuadas, que presentan al menos una función OH, son por ejemplo: etanolamina, propanolamina, alquiletanolaminas, ariletanolamina, alquilpropanolamina, tal como por ejemplo: dietanolamina, monoetanolamina, diisopropanolamina, isopropanolamina, metilisopropanolamina, diglicolamina (2-(2-aminoetoxi)etanol), dimetiletanolamina, N-(2-hidroxi)etil)anilina, 1-(2-hidroxi)etil)piperazina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 3-amino-1-propanol, 5-amino-1-pentanol, butiletanolamina, etiletanolamina, N-metiletanolamina, aminopropilmonometiletanolamina, 2-amino-2-metilpropanol, tris-hidroxi)metilaminometano (THMAM o TRIS), N-(2-amino)etil)etanolamina (AEEA). También pueden usarse alcoxilatos correspondientes, en particular etoxilatos y/o propoxilatos de aminas, tal como por ejemplo alquilaminas con una unidad hidroxietilo o hidroxipropilo o por ejemplo N-hidroxi)etil-ciclohexildiamina, N-hidroxi)etil-isoforondiamina, N-hidroxi)etil-piperazina, bis-(hidroxietil)toluendiamina.

Las amidas de fórmula (I) según la invención también puede ser amidas que pueden obtenerse comercialmente con funciones OH o NH, tal como por ejemplo de Evonik Goldschmidt: Rewomid<sup>®</sup> DC 212 S, Rewomid<sup>®</sup> DO 280 SE, Rewocid<sup>®</sup> DU 185 SE, Rewolub<sup>®</sup> KSM, REWOMID<sup>®</sup> C 212, REWOMID<sup>®</sup> IPP 240, REWOMID<sup>®</sup> SPA, Rewopon<sup>®</sup> IM AO, Rewopon<sup>®</sup> IM AN o Rewopon<sup>®</sup> IM R 40 así como DREWPLAST<sup>®</sup> 154, NINOL<sup>®</sup> 1301, NINOL<sup>®</sup> 40-CO, NINOL<sup>®</sup> 1281, NINOL<sup>®</sup> COMF, NINOL<sup>®</sup> M-10 y dietanolamidas etoxiladas tales como NINOL<sup>®</sup> C-4 I, NINOL<sup>®</sup> C-5, NINOL<sup>®</sup> 1301 de Stepan o DACAMID<sup>®</sup> MAL y DACAMID<sup>®</sup> DC de Sasol.

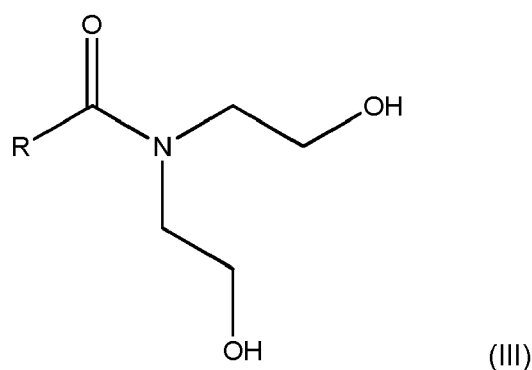
En una forma de realización preferida de la invención, la amidación se realiza con un déficit de amina, de modo que ya en el producto final haya lo mínimo posible o incluso nada de amina. Dado que las aminas generalmente por su acción irritante o corrosiva no tienen ninguna propiedad toxicológica ventajosa, se desea y es ventajosa una minimización de los porcentajes de amina. Se prefieren los porcentajes de amina en la mezcla usada según la invención, en particular los porcentajes de compuestos que portan grupos amina primaria y secundaria de menos del 5% en peso, de manera especialmente preferible menos del 3% en peso, en particular preferiblemente menos del 1% en peso con respecto a la suma de aminas y amidas.

Como amida de fórmula (I) está contenido al menos un compuesto de fórmula (II)



siendo m, R, R' y X tal como se definieron anteriormente.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene como amida de fórmula (I) al menos un compuesto de fórmula (III)



siendo R tal como se definió anteriormente, obteniéndose la amida de fórmula (III) preferiblemente mediante la reacción de un ácido graso con dietanolamina.

El porcentaje de las amidas de fórmula (I) asciende, con respecto a 100 partes en masa de componentes de poliol, a preferiblemente desde 0,05 hasta 10 partes en masa, preferiblemente desde 0,1 hasta 8, de manera especialmente preferible desde 0,25 hasta 5 partes en masa y de manera muy especialmente preferible desde 0,5 hasta 3 partes en masa.

El porcentaje de la mezcla en la composición según la invención asciende, con respecto a 100 partes en masa de componentes de polioliol, a preferiblemente desde más de 0,05 hasta 20 partes en masa, preferiblemente desde 0,2 hasta 10 partes en masa y de manera especialmente preferible desde 0,5 hasta 5 partes en masa.

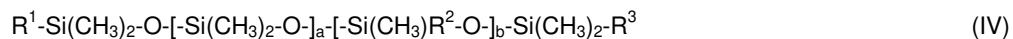
En la mezcla en la composición según la invención está contenido preferiblemente al menos un compuesto de siloxano, en el que está presente al menos un resto orgánicos unido a través de un enlace Si-C a un átomo de silicio, que presenta al menos dos átomos de carbono. Preferiblemente son al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, con respecto a los compuestos de siloxano presentes en la mezcla, y de manera especialmente preferible todos los compuestos de siloxano contenidos en la mezcla, aquellos en los que está presente al menos un resto orgánico unido a través de un enlace Si-C a un átomo de silicio, que presenta al menos dos átomos de carbono.

Los compuestos de siloxano preferidos, en particular aquellos en los que al menos un resto orgánico unido a través de un enlace Si-C a un átomo de silicio, que presenta al menos dos átomos de carbono, se seleccionan de los polisiloxanos, polisiloxanos organomodificados, polisiloxanos polietermodificados y copolímeros de poliéter-polisiloxano.

Como siloxanos pueden usarse por ejemplo las sustancias mencionadas en el estado de la técnica. Preferiblemente se utilizan aquellos siloxanos, que son especialmente adecuados para los respectivos tipos de espumas (espumas duras, espumas blandas en caliente, espumas viscoelásticas, espumas de éster, espumas de HR, espumas semiduras). Siloxanos adecuados se describen por ejemplo en las siguientes publicaciones: EP 1873209, EP 1544235, DE 10 2004 001 408, EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, EP 867464. La producción de los siloxanos puede tener lugar tal como se describe en el estado de la técnica. Ejemplos especialmente adecuados de la producción se describen por ejemplo en los documentos US 4.147.847, EP 0493836 y US 4.855.379.

Preferiblemente se usan siloxanos en la mezcla según la invención, que además de las modificaciones de poliéter laterales también portan o están organomodificados al menos parcialmente con grupos poliéter en unidades siloxano terminales. Este tipo de estructura se describe en el documento EP 1873209 y puede representarse mediante la fórmula (IV) descrita a continuación.

De manera especialmente preferible, en la mezcla está presente como compuesto de siloxano al menos un compuesto de fórmula (IV),



siendo

$R^2$  igual a o diferente de  $-(CH_2)_x-O-(CH_2-CHR^4-O)_y-R^5$  o un resto alquilo  $C_8$  a  $C_{22}$ ,

$R^1$  y  $R^3$  iguales a o diferentes de  $-CH_3$  o  $R^2$ , siendo al menos un resto  $R^1$  o  $R^3$  igual a  $R^2$ ,

$a+b+2 = 10$  a  $150$ , preferiblemente  $25$  a  $120$ ,

$b = 0$  a  $25$ , preferiblemente  $0,5$  a  $15$ ,

$x = 3$  a  $10$ , preferiblemente  $3$ ,

$y = 1$  a  $30$ , preferiblemente  $5$  a  $25$ ,

$R^4 =$  igual a o diferente de  $H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$  o restos fenilo,

$R^5 =$  igual a o diferente de  $H$ , restos alquilo o acilo, preferiblemente  $H$ ,  $CH_3$  o  $COCH_3$ .

Puede ser ventajoso que en la mezcla estén presentes compuestos de siloxano de fórmula (IV), en los que al menos el 50% en moles de los restos  $R^4 = H$ , preferiblemente al menos el 90% en moles de los restos  $R^4 = H$ . Además puede ser ventajoso que en la mezcla estén presentes compuestos de siloxano de fórmula (IV), en los que al menos el 5% en moles de los restos  $R^4 =$  metilo, preferiblemente al menos el 10% en moles de los restos  $R^4 =$  metilo. Preferiblemente están presentes en la mezcla aquellos compuestos de siloxano de fórmula (IV), en los que al menos el 50% en moles de los restos  $R^4 = H$  y en los que al menos el 10% en moles de los restos  $R^4 =$  metilo.

Preferiblemente en la mezcla están presentes aquellos compuestos de siloxano de fórmula (IV), en los que al menos el 90% en moles de los restos  $R^4 = H$  y al menos el 5% en moles de los restos  $R^4 =$  metilo.



De manera especialmente preferible en la mezcla están presentes aquellos compuestos de siloxano de fórmula (IV), en los que al menos el 5% en moles de los restos  $R^5$  = restos alquilo o acilo, preferiblemente son restos  $CH_3$  o  $COCH_3$ , de manera especialmente preferible restos metilo.

- 5 Puede ser ventajoso que en la mezcla estén contenidos aquellos compuestos de siloxano de fórmula (IV), que presentan los restos  $R^4$  y  $R^5$  preferidos en los intervalos de porcentaje en moles indicados anteriormente.

En los compuestos de siloxano de fórmula (IV) contenidos de manera especialmente preferible en la mezcla el cociente a/b es mayor de 7, preferiblemente mayor de 8, de manera especialmente preferible mayor de 10.

- 10 Puede ser ventajoso que en la mezcla estén contenidos aquellos compuestos de siloxano de fórmula (IV), en los que al menos el 10% en equivalentes (y como máximo el 50% en equivalentes) de los restos  $R^2$  son grupos alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (con respecto al número total de los restos  $R^2$  en el compuesto de siloxano).

- 15 Las composiciones según la invención presentan preferiblemente desde 0,05 hasta 10 partes en masa, preferiblemente desde 0,1 hasta 7,5 y de manera especialmente preferible desde 0,25 hasta 0,5 partes en masa de los compuestos de silicio mencionados anteriormente por 100 partes en masa de componentes de polioliol.

- 20 Puede ser ventajoso que las amidas de fórmula (I) ya se usan como disolventes en el procedimiento de producción de los compuestos de Si que deben usarse en la composición, en la mayoría de los casos un procedimiento de hidrosililación. De esta manera se evita una etapa de separación adicional y/o el aporte de disolventes no deseados a las composiciones según la invención.

- 25 Como componente de isocianato, la composición según la invención puede presentar todos los compuestos de isocianato adecuados para la producción de espumas de poliuretano, en particular plásticos celulares duros de poliuretano o poliisocianurato.

- 30 Preferiblemente, la composición según la invención presenta uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Isocianatos adecuados en el sentido de esta invención son por ejemplo todos los isocianatos orgánicos multifuncionales, tal como por ejemplo diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Es especialmente adecuado la mezcla conocida como "MDI polimérico" ("MDI bruto") de MDI y análogos condensados superiores con una funcionalidad media de desde 2 hasta 4. Ejemplos de isocianatos adecuados se mencionan en los documentos EP 1 712 578 A1, EP 1 161 474, WO 058383 A1, US 2007/0072951 A1, EP 1 678 232 A2 y WO 2005/085310.

- 35 El componente de polioliol es preferiblemente diferente de los compuestos de amida de fórmula (I) contenidos en la mezcla y los compuestos de siloxano. Polioliol adecuados en el sentido de esta invención son todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos con respecto a los isocianatos así como sus preparaciones. Polioliol preferidos son todos los polieter-polioliol y poliéster-polioliol usados habitualmente para la producción de espumas de poliuretano. Los polieter-polioliol se obtienen mediante la reacción de aminas o alcoholes polivalentes con óxidos de alquilenol. Los poliéster-polioliol se basan en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (en la mayoría de los casos ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polivalentes (en la mayoría de los casos glicoles). De manera correspondiente a las propiedades requeridas de las espumas se usan polioliol correspondientes, tal como se describe por ejemplo en los documentos: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828 A2, US 2007/0238800, US 6359022 B1 o WO 96 12759 A2. Igualmente se describen polioliol a base de aceites vegetales que pueden usarse preferiblemente en diferentes patentes, tal como por ejemplo en los documentos WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232.

- 50 En el caso de que en la composición según la invención estén presentes uno o varios isocianatos, la relación de isocianato con respecto a polioliol, expresada como índice, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 80 hasta 500, preferiblemente de 100 a 350. A este respecto, el índice describe la relación del isocianato realmente utilizado (para una reacción estequiométrica con polioliol) con respecto al isocianato calculado. Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 con respecto a 1.

- 55 Como catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano o isocianurato, la composición según la invención presenta preferiblemente uno o varios catalizadores para las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o un catalizador adecuado para la trimerización de isocianato. Catalizadores adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente catalizadores, que catalizan la reacción en gel (isocianato-polioliol), la reacción de expansión (isocianato-agua) y/o la di- o trimerización del isocianato. Ejemplos típicos de catalizadores adecuados son las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexandiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropiltriamina, 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 dibutilestaño 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, US 2007/0282026 A1 y las patentes citadas en los mismos.

Las cantidades de catalizadores presentes en la composición según la invención preferidas dependen del tipo de catalizador y se encuentran habitualmente en el intervalo de desde 0,05 hasta 5 pphp (= partes en masa con respecto a 100 partes en masa de polioli) o de 0,1 a 10 pphp para sales de potasio.

5 Como agente de expansión opcional, la composición según la invención puede presentar agua u otro agente de expansión químico o físico. Si se utiliza agua como agente de expansión, entonces los contenidos en agua adecuados en el sentido de esta invención dependen de si adicionalmente al agua se utilizan además uno o varios agentes de expansión o no. En el caso de espumas expandidas exclusivamente con agua, los contenidos en agua se encuentran normalmente a de 1 a 20 pphp, si se utilizan adicionalmente otros agentes de expansión, la cantidad de utilización se reduce habitualmente hasta de 0,1 a 5 pphp. También es posible utilizar una composición según la invención totalmente libre de agua.

15 Si en la composición según la invención están presentes otros agentes de expansión distintos de agua, estos pueden ser agentes de expansión físicos o químicos. Preferiblemente, la composición presenta agentes de expansión físicos. Agentes de expansión físicos adecuados en el sentido de esta invención son gases, por ejemplo CO<sub>2</sub> licuado, y líquidos muy fluidos, por ejemplo hidrocarburos con 4 a 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, fluorocarburos, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, fluoroclorocarburos, preferiblemente HCFC 141b, hidrofluoroolefinas, compuestos que contienen oxígeno tal como formiato de metilo y dimetoximetano, o clorocarburos, preferiblemente 1,2-dicloroetano.

Además o en lugar de agua y dado el caso agentes de expansión físicos pueden utilizarse también agentes de expansión químicos, que reaccionan con los isocianatos desprendiendo gas, tal como por ejemplo ácido fórmico.

25 Como aditivos, las composiciones según la invención pueden presentar aditivos adicionales que pueden utilizarse en la producción de espumas de poliuretano. Aditivos utilizados con frecuencia son por ejemplo retardadores de la llama.

30 Como retardadores de la llama, la composición según la invención puede presentar todos los retardadores de la llama conocidos y adecuados para la producción de espumas de poliuretano. Retardadores de la llama adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente compuestos de fósforo orgánicos líquidos, tales como fosfatos orgánicos libres de halógenos, por ejemplo fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), o sólidos tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Por lo demás, son adecuados como retardadores de la llama compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos, tales como grafito expandible y melamina.

40 Como aditivos adicionales puede estar contenidos en la composición opcionalmente también componentes adicionales conocidos según el estado de la técnica, tales como por ejemplo poliéteres, etoxilatos de nonilfenol o tensioactivos no iónicos.

Las composiciones según la invención pueden utilizarse para la producción de espumas PU.

45 Las composiciones según la invención pueden usarse por ejemplo para la producción de espumas de poliuretano, en particular espumas duras de poliuretano. En particular, las composiciones según la invención pueden usarse en un procedimiento según la invención para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato (espumas de poliuretano), en particular para la producción de espumas duras de poliuretano, que se caracterizan porque se hace reaccionar una composición según la invención.

50 El procedimiento según la invención para la producción de espumas de poliuretano, en particular espumas duras de poliuretano, puede realizarse según los métodos conocidos, por ejemplo en un procedimiento de mezclado manual o preferiblemente con ayuda de máquinas de espumación. Si el procedimiento se realiza por medio de máquinas de espumación, pueden usarse máquinas de alta presión o de baja presión. El procedimiento según la invención puede realizarse tanto de manera discontinua como continua.

55 Una explicación resumida del estado de la técnica, de las materias primas que pueden usarse y de los procedimientos que pueden emplearse se encuentra en G. Oertel (Ed.): "Kunststoffhandbuch", tomo VII, C. Hanser Verlag, Múnich, 1983, en Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", Band E20, Thieme Verlag, Stuttgart 1987,(3), página 1561 a 1757, y en "Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry" vol. A21, VCH, Weinheim, 4ª edición 1992, pág. 665 a 715.

Mediante el uso de la composición según la invención en la producción de espumas duras de poliuretano puede accederse a las espumas de poliuretano según la invención.

Una formulación de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato en el sentido de esta invención daría como resultado una densidad aparente de desde 20 hasta 150 kg/m<sup>3</sup> y tiene preferiblemente la composición mencionada en la tabla 1.

5 Tabla 1: Composición de una formulación de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato

Componente	Partes en peso
Poliol	100
Catalizador de amina	0,05 a 5
Catalizador de trimerización de potasio	0 a 10
Mezcla de polietersiloxano/amida	0,1 a 5
Agua	0,1 a 20
Agente de expansión	0 a 40
Retardador de la llama	0 a 50
Índice de isocianato: 80 a 500	

10 Las espumas de poliuretano según la invención, en particular espumas duras de poliuretano, se caracterizan según las reivindicaciones porque presentan al menos un compuesto de amida según la fórmula (I) y al menos un compuesto de siloxano, en cada caso tal como se definió anteriormente, ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) (en el presente caso en forma unida y/o no unida) a desde 1 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1. Preferiblemente, las espumas de poliuretano según la invención, en particular espumas duras de poliuretano o de poliisocianurato, contienen desde el 0,1 hasta el 8% en masa, preferiblemente del 0,2 al 5% en masa y de manera especialmente preferible desde el 0,5 hasta el 3% en masa de compuestos de fórmula (I) en forma unida y/o no unida.

15 Las espumas de poliuretano según la invención, en particular espumas duras de poliuretano, se caracterizan además también porque pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención.

20 Las espumas de poliuretano según la invención preferidas, en particular espumas duras de poliuretano, que se produjeron mediante el uso de la composición según la invención que contiene una mezcla de compuesto de amida y de siloxano, presentan una conductividad térmica menor de 24 mW/m•K, preferiblemente menor de 23 mW/m•K.

25 Las espumas de poliuretano según la invención (plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato), en particular espumas duras de poliuretano, puede usarse como o para la producción de materiales aislantes, preferiblemente placas de aislamiento, frigoríficos, espumas aislantes, asientos de vehículos, en particular asientos de coches, techos interiores, colchones, espumas de filtro, espumas de empaquetado o espumas de pulverización.

30 Los aparatos de enfriamiento según la invención se caracterizan porque presentan como material aislante un espuma de poliuretano según la invención (plástico celular de poliuretano o de poliisocianurato), en particular espuma dura de poliuretano.

35 En los ejemplos expuestos a continuación se describirá a modo de ejemplo la presente invención, sin que la invención, cuyo espectro de aplicación se obtiene de toda la descripción y las reivindicaciones, deba limitarse a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

#### Ejemplos:

#### Ejemplo 1: Producción de las amidas:

##### 40 Ejemplo 1a: Amida 1

45 Bajo nitrógeno se mezclaron 245 g de aceite de soja y 26,4 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 6,3 g de Polyvest<sup>®</sup> OC 800 S (producto de adición de polibutadieno y anhídrido del ácido maleico que puede obtenerse de Evonik Degussa GmbH) y se agitó a 80°C durante 1 h. Se obtuvo un producto amarillento transparente.

##### Ejemplo 1b: Amida 2

50 Bajo nitrógeno se mezclaron 235 g de aceite de soja y 42 g de dietanolamina con 0,6 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 3,8 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C durante 1 h. Se obtuvo un producto amarillento transparente.

##### Ejemplo 1c: Amida 3

55 Como dietanolamida que puede obtenerse comercialmente se usó Rewocid<sup>®</sup> DU 185 SE de Evonik Goldschmidt GmbH.

**Ejemplo 1d: Amida 4**

5 Como dietanolamida que puede obtenerse comercialmente adicional se usó Rewomid® DO 280 SE de Evonik Goldschmidt.

**Ejemplo 2: Producción de compuestos de siloxano**

10 Como siloxanos se produjeron siloxanos de fórmula (IV) tal como se describe en el documento EP 1873209. Los índices y restos indicados en las tablas 2 y 3 se refieren a la fórmula (IV) indicada anteriormente. En la Tabla 2 se indica la estructura de los restos R<sup>2</sup>. Para la producción de los compuestos de fórmula (IV) se utilizaron por consiguiente los compuestos de alqueno o alil poliéteres insaturados derivados del resto R<sup>2</sup>.

Tabla 2: Estructuras de los restos R<sup>2</sup> designados con A a G

R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	x	y
A	35% en moles de Me; 65% en moles de H	H	3	23
B	38% en moles de Me; 62% en moles de H	Me	3	23
C	20% en moles de Me; 80% en moles de H	Me	3	17
D	100% en moles de H	Me	3	13
E	25% en moles de Me; 75% en moles de H	H	3	13
F	20% en moles de Me; 80% en moles de H	H	3	25
G		C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	0	0

15 Usando los compuestos de alqueno o alil poliéteres insaturados derivados de los diferentes restos R<sup>2</sup> se produjeron los compuestos de siloxano de fórmula (IV) indicados en la tabla 3.

Tabla 3, Resumen de las estructuras de siloxano:

Siloxano	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	a	b
1	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	50% en moles de A, 50% en moles de B	40	4
2	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	100% en moles de E	40	4
3	Me	Me	50% en moles de A, 50% en moles de F	25	2
4	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	70% en moles de D, 30% en moles de E	20	0,5
5	Me	Me	70% en moles de C, 30% en moles de E	52	8
6	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	70% en moles de F, 30 mol% G	60	8
7	Me	Me	100% en moles de A	25	2

**Ejemplo 3: Producción de mezclas**

25 Para las espumaciones se produjeron mezclas según la invención a partir de amidas y siloxanos. Para ensayos comparativos se produjeron también mezclas con los componentes de mezclado conocidos hasta la fecha. La producción de las mezclas tuvo lugar mediante la combinación simple de los componentes y una agitación de 5 minutos a continuación. Las composiciones de las mezclas se reproducen en la tabla 4.

30 Como representantes típicos de compuestos no amídicos se usaron en los ejemplos comparativos las siguientes sustancias:

- 35 A) nonilfenol + 8EO: producto de reacción de nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno por función OH, que puede obtenerse comercialmente por ejemplo como Arkopal® N 080 de Clariant.
- B) aceite de ricino, que puede obtenerse comercialmente por ejemplo de la empresa Alberding + Boley, Krefeld).
- C) dioleato de PEG 400, que puede obtenerse comercialmente por ejemplo como MARLOWET® 4702 de Sasol.

40 Tabla 4: Mezclas de organosiloxanos con amidas (datos en partes en peso) que se usan en el ejemplo 4 como estabilizadores de espuma

Ejemplo	Organosiloxano	Componente de mezclado
3a	siloxano 1, 50 partes	amida 1, 50 partes
3b	siloxano 1, 80 partes	amida 1, 20 partes
3c	siloxano 1, 50 partes	amida 2, 50 partes
3d	siloxano 1, 50 partes	amida 3, 50 partes
3e	siloxano 1, 50 partes	amida 4, 50 partes
3f	siloxano 2, 50 partes	amida 1, 50 partes

3g	siloxano 2, 50 partes	amida 2, 50 partes
3h	siloxano 2, 50 partes	amida 3, 50 partes
3i	siloxano 3, 50 partes	amida 1, 50 partes
3j	siloxano 4, 50 partes	amida 1, 50 partes
3k	siloxano 5, 50 partes	amida 2, 50 partes
3l	siloxano 6, 50 partes	amida 3, 50 partes
3m	siloxano 7, 50 partes	amida 3, 50 partes
3V1	siloxano 1, 50 partes	A), 50 partes
3V2	siloxano 1, 50 partes	B), 50 partes
3V3	siloxano 1, 50 partes	C), 50 partes
3V4	siloxano 1, 80 partes	C), 20 partes

**Ejemplo 4: Ejemplos de aplicación de espumación**

5 Las ventajas desde el punto de vista de la técnica de aplicación con respecto al estado de la técnica, que posibilitan la utilización de las mezclas según la invención como estabilizadores de espuma en espumas de poliuretano, se exponen a continuación mediante ejemplos de aplicación.

10 La realización de las espumaciones tuvo lugar en un procedimiento de mezclado manual. Para ello se pesaron polioliol, catalizador(es), agua, estabilizador de espuma convencional o según la invención y agente de expansión en un vaso y se mezclaron con un agitador de disco (6 cm de diámetro) 30 s a 1000 rpm. Mediante un nuevo pesaje se determinó la cantidad de agente de expansión evaporado durante la operación de mezclado y se añadió de nuevo. A continuación se añadió el isocianato (MDI), se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito 5 s a 3000 rpm y en el caso de la espumación de Pourin-Place se espumó en el propio vaso o en las otras espumaciones se pasó inmediatamente a un molde de aluminio termostatzado, que estaba revestido con lámina de polietileno. A este respecto, la temperatura de moldeo y la geometría variaban según la formulación de espuma. A este respecto, la cantidad de utilización de formulación de espuma estaba dimensionada de tal manera que se encontraba un 15% por encima de la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde.

20 Un día tras la espumación se analizaron los plásticos celulares. En las espumas moldeadas se evaluaron las alteraciones superficiales e internas igualmente de manera subjetiva mediante una escala de 1 a 10. La estructura de poros (número medio de las células por 1 cm) se evaluó en una superficie de corte ópticamente mediante la comparación con espumas comparativas. El índice de conductividad térmica (valor  $\lambda$ ) se midió en discos de 2,5 cm de grosor con un aparato del tipo Hesto Lambda Control.

25 **Sistemas de espuma dura de PUR para el aislamiento de aparatos de enfriamiento**

30 Se usaron las dos formulaciones indicadas en las tablas 5 y 7, adaptadas para este campo de aplicación, que se espumaron en cada caso con estabilizadores de espuma según la invención y estabilizadores de espuma no según la invención. A este respecto, la mezcla de reacción se introdujo en un molde de aluminio termostatzado a 45°C de 145 cm x 14,5 cm x 3,5 cm de tamaño.

Tabla 5: Formulación de aislamiento de frigorífico n.º 1

Componente	Partes en peso
Daltolac® R 471*	100 partes
N,N-Dimetilciclohexilamina	1,5 partes
Agua	2,6 partes
Ciclo-pentano	13,1 partes
Estabilizador de espuma	1,5 partes
Desmodur® 44V20L**	198,5 partes

\* Polieter-polioliol de la empresa Huntsman

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

35 Los resultados expuestos en la siguiente tabla 6 permiten reconocer que los estabilizadores según la invención posibilitan generalmente calidades superficiales mejores que los estabilizadores comparativos no según la invención, que no contienen ningún compuesto según la invención (amidás). Por lo demás, las conductividades térmicas son claramente menores que las descritas en el documento EP 767199.

40 Tabla 6: Resultados con respecto al aislamiento de frigorífico, sistema n.º 1

Ej.	Estabilizador de espuma del ej.	Defectos (1-10) arriba/abajo/dentro	Células/cm <sup>-1</sup>	Valor $\lambda$ /mW/m•K
4a	3V1	5/4/5	35-39	22,6
4b	3V2	5/4/4	35-39	22,6
4c	3V3	5/4/4	35-39	22,8

4d	3V4	6/4/5	35-39	22,5
4e	3a	7/5/6	40-44	22,2
4f	3b	8/5/7	40-44	21,8
4g	3c	6/4/5	40-44	22,4
4h	3d	7/5/6	40-44	22,2
4i	3e	7/4/6	40-44	22,3
4j	3f	7/5/7	40-44	22,0
4k	3g	7/4/7	40-44	22,2
4l	3h	7/6/6	40-44	22,1
4m	3i	7/5/7	40-44	22,3
4n	3j	7/4/6	40-44	22,2
4o	3k	6/5/5	40-44	22,4
4p	3l	7/6/6	40-44	22,1
4q	3m	7/5/7	40-44	22,2
4V1	3a	5/4/5	35-39	24,1

5 En el ejemplo comparativo 4V1 se modificó la formulación n.º 1 de manera correspondiente y como en el documento EP 0767199 se usó un porcentaje mayor de amida de ácido graso. Se utilizaron 85 partes de Daltolac R 471, 15 partes de amida n.º 3 y 1,5 partes de la mezcla 3a, con ello la relación de amida de ácido con respecto a siloxano se encuentra a 20:1. En 4V1 se obtuvo una espuma con peores superficies y una peor conductividad térmica. Los valores de conductividad térmica, que se describen en el documento EP 0767199, se encuentra todavía por encima a más de 25 mW/m•K.

10 En la tabla 7 se describe una formulación de espuma, en la que se usa un hidrocarburo halogenado en combinación con agua como agente de expansión.

Tabla 7: Formulación de aislamiento de frigorífico n.º 2

Componente	Porcentaje en peso
Daltolac <sup>®</sup> R 471*	60 partes
Voranol <sup>®</sup> RN 490**	40 partes
N,N-Dimetilciclohexilamina	2,0 partes
Solkane 141b	18 partes
Agua	2,0 partes
Estabilizador de espuma	2,0 partes
Desmodur <sup>®</sup> 44V20L***	178 partes

\* Polieter-poliol de la empresa Huntsman

\*\* Polieter-poliol de la empresa Dow

15 \*\*\* MDI polimérico de la empresa Bayer

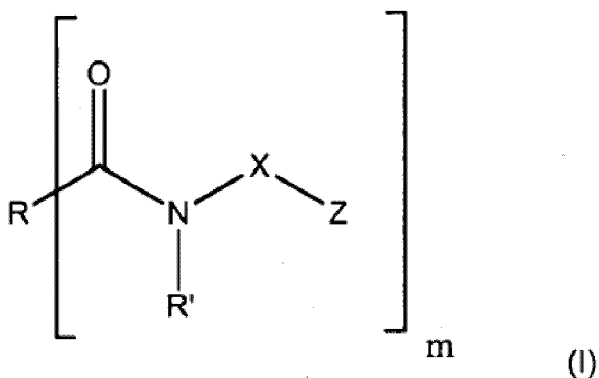
20 Los resultados expuestos en la tabla 8 permiten reconocer que los estabilizadores según la invención también cuando en lugar de pentano se usa un hidrocarburo halogenado como agente de expansión, posibilitan generalmente calidades superficiales mejores que los estabilizadores comparativos no según la invención, que no contienen ninguna amida.

Tabla 8: Resultados con respecto al aislamiento de frigorífico, sistema n.º 2

Ej.	Estabilizador del ej.	Defectos (1-10) arriba/abajo/dentro	Células/cm <sup>-1</sup>	Valor λ/mW/m•K
4r	3V1	6/5/6	35-39	22,6
4s	3a	8/6/8	35-39	22,6
4t	3c	8/7/8	35-39	22,8
4u	3d	8/8/8	35-39	22,5

## REIVINDICACIONES

- 1.- Composición, adecuada para la producción de espumas de poliuretano, que presenta al menos un componente de polioli, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano o isocianurato, opcionalmente un agente de expansión, dado el caso aditivos adicionales y dado el caso un componente de isocianato, caracterizada porque la composición presenta adicionalmente una mezcla, que presenta al menos una amida de fórmula (I)



10 siendo

R un resto orgánico que se une a m,

15 R' igual a o diferente de H o un resto orgánico o un resto -X-Z,

m = 1 a 5,

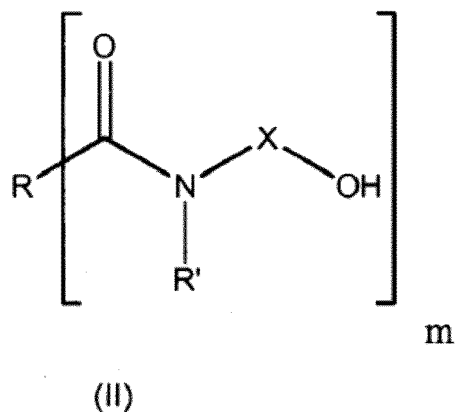
Z igual a o diferente de OH o NHR'', siendo R'' = H o alquilo, y

20 X igual a o diferente de un resto orgánico de doble enlace con al menos dos átomos de carbono, y al menos un compuesto de siloxano,

ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) a desde 1 con respecto a 1 hasta 5 con respecto a 1,

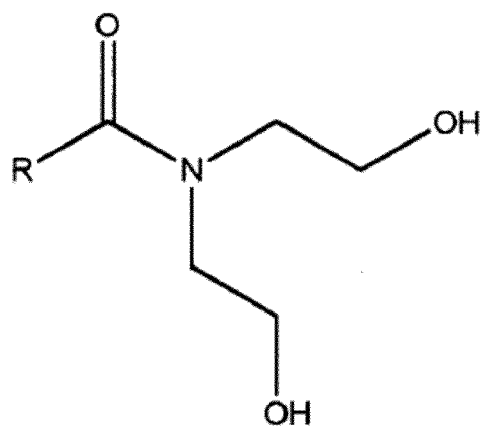
25

conteniendo la composición como amida de fórmula (I) al menos un compuesto de fórmula (II)



30 siendo m, R, R' y X tal como se definieron anteriormente.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque como amida de fórmula (I) contiene al menos un compuesto de fórmula (III)



siendo R tal como se definió anteriormente.

- 5 3.- Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el porcentaje de las amidas de fórmula (I), con respecto a 100 partes en masa de componentes de poliol asciende a desde 0,1 a 10 partes en masa.
- 4.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en la mezcla está contenido al menos un compuesto de siloxano, en el que está presente al menos un resto orgánico unido a través de un enlace Si-C a un átomo de silicio, que presenta al menos dos átomos de carbono.
- 10 5.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como compuesto de siloxano está presente al menos un compuesto de fórmula (IV)
- 15  $R^1\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_a\text{-}[\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{R}^2\text{-O-}]_b\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-R}^3$  (IV),
- siendo
- $R^2$  igual a o diferente de  $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-O-(CH}_2\text{-CHR}^4\text{-O)}_y\text{-R}^5$  o un resto alquilo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{22}$
- 20  $R^1$  y  $R^3$  iguales a o diferentes de  $\text{-CH}_3$  o  $R^2$ , siendo al menos un resto  $R^1$  o  $R^3$  igual a  $R^2$ ,
- $a+b+2 = 10$  a  $150$ ,
- 25  $b = 0$  a  $25$ ,
- $x = 3$  a  $10$ ,
- $y = 1$  a  $30$ ,
- 30  $R^4 =$  igual a o diferente de H,  $\text{-CH}_3$ ,  $\text{-CH}_2\text{CH}_3$  o restos fenilo,
- $R^5 =$  igual a o diferente de H, restos alquilo o acilo.
- 35 6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque al menos el 50% en moles de los restos  $R^4 =$  H.
- 7.- Composición según la reivindicación 5 o 6, caracterizada porque al menos el 5% en moles de los restos  $R^4 =$  metilo.
- 40 8.- Composición según una de las reivindicaciones 5 a 7, porque al menos el 5% en moles de los restos  $R^5 =$  restos alquilo o acilo.
- 9.- Procedimiento para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato (espumas de poliuretano), mediante la reacción de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 10.- Espumas de poliuretano, que contienen al menos un compuesto de amida según la fórmula (I), estando contenido como amida de fórmula (I) al menos un compuesto de fórmula (II), y presentando al menos un compuesto de siloxano, en cada caso tal como se define en las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, ascendiendo la relación en masa de compuestos de siloxano con respecto a compuestos de fórmula (I) a de 1 con respecto a 1 a 5 con respecto a 1.
- 50



11.- Espumas de poliuretano, que pueden obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 9.

5 12.- Uso de espumas de poliuretano según la reivindicación 10 u 11 como o para la producción de materiales aislantes, preferiblemente placas de aislamiento, frigoríficos, espumas aislantes, asientos de vehículos, en particular asientos de coches, techos interiores, colchones, espumas de filtro, espumas de empaquetado o espumas de pulverización.

10 13.- Aparato de enfriamiento, que como material aislante presenta una espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 10 y 11.