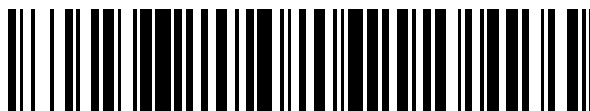


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 186**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08L 83/00** (2006.01)

**F25D 23/06** (2006.01)

**C08G 18/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12160508 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2511328**

54 Título: **Composición que contiene compuestos especiales de tipo carbamato, apropiada para la producción de espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

**15.04.2011 DE 102011007468**

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

**24.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GLOS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

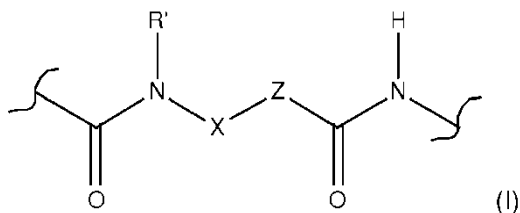
**ES 2 687 186 T3**

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 compuestos especiales de tipo carbamato, apropiada para la producción de espumas de poliuretano

5 Son objeto de la invención, en cada caso en función de las reivindicaciones, composiciones apropiadas para la producción de espumas de poliuretano, que presentan al menos un componente de isocianato, un componente de polioliol, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente un agente propulsor y otros aditivos, que están caracterizados por que presentan adicionalmente al menos un compuesto que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I)



10 un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano, o bien poliisocianurato, bajo empleo de estas composiciones, así como el empleo de las correspondientes espumas de poliuretano, o bien poliisocianurato.

15 En la producción de espumas a base de polioles e isocianatos se emplean aditivos se emplean aditivos estabilizadores celulares, que aseguran una estructura celular uniforme y sin interferencias, y de este modo influyen positivamente sobre las propiedades de empleo de la espuma en medida esencial. Son especialmente efectivos agentes tensioactivos a base de siloxanos modificados orgánicamente, que representan, por lo tanto, el tipo preferente de estabilizadores de espuma.

20 Estos siloxanos no se añaden en forma pura en el espumado, sino que se mezclan con otros componentes que no contienen silicio. Esto puede servir para mejorar la dosificabilidad, ya que a menudo hay que añadir solo cantidades muy reducidas de siloxano a la mezcla a espumar. Además, el componente de mezcla puede mejorar también la solubilidad de siloxanos en la mezcla de polioles, e influir de este modo adicionalmente sobre el espumado y las propiedades de la espuma.

25 Puede ser ventajoso que el componente de mezcla tenga igualmente propiedades tensioactivas, que influyen positivamente sobre las propiedades de la espuma. De este modo, recientemente se requieren cada vez con mayor frecuencia espumas de poliuretano que no presenten estabilizadores de espuma de siloxano.

Por el estado de la técnica son conocidos diversos estabilizadores de espuma, o bien componentes de mezcla:

el documento EP 0839852 A2 describe la producción de espuma de poliuretano bajo empleo de siloxanos en mezclas con aceites vegetales a partir de diversos triglicéridos. No obstante, los aceites no parecen tener influencia sobre la calidad de la espuma.

30 En las solicitudes DE 1802500 y DE 1802503 se describen alcanolamidas, que se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de dietanolamina con ácidos grasos naturales o glicéridos presentes en la naturaleza, y su empleo como componente de polioliol en la producción de espumas de poliuretano. En la descripción se menciona la posibilidad de prescindir del empleo de agentes tensioactivos de siloxano.

35 En las solicitudes DE 1745443, DE 1745459 y US 3578612 se describen análogamente alcanolamidas de ácido graso polímero o alcoxilatos de los mismos, que se emplean como componente de polioliol para la producción de espumas de poliuretano. En el espumado también está siempre presente un siloxano como estabilizador.

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

40 En el documento EP 48984 B1 se describen mezclas de siloxanos con diversos agentes tensioactivos hidrosolubles para empleo en espuma de poliéster-poliuretano. Frecuentemente, estos agentes tensioactivos son biodegradables.

En el documento EP 43110 A1 se describen mezclas de siloxanos con disolventes, como por ejemplo alcoxilatos de glicerina, agua, TMP, butanol o nonilfenol para empleo en espuma de poliuretano altamente elástica.

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

En el documento EP 0734404 se describe la producción de espumas de PU bajo empleo de óxidos de polialquileno, sintetizándose los óxidos de polialquileno bajo empleo de un 10-90 % de óxido de butileno.

- 5 El documento DE 2244350 describe el empleo de copolímeros que se producen a partir de N-vinilpirrolidona y maleinatos para la producción de espuma de poliuretano.

Muchos estabilizadores de espuma descritos en el estado de la técnica, en especial los componentes basados en Si, o bien de mezcla, se distinguen por toxicidad desfavorable, mala biodegradabilidad o sensibilidad a la hidrólisis.

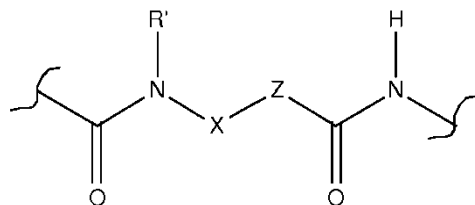
- 10 Los estabilizadores que no contienen Si conocidos por el estado de la técnica son elaborables solo con gasto técnico relativamente elevado, en la mayor parte de los casos no se basan en materias primas regenerativas, y tienen una mala biodegradabilidad.

Era tarea de la presente invención la producción de espumas a base de polioles e isocianatos, bajo empleo de composiciones que no presentan uno o varios de los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica.

Sorprendentemente se descubrió que las composiciones según la reivindicación 1 resuelven este problema.

- 15 Por lo tanto, son objeto de la presente invención composiciones según la reivindicación 1, apropiadas para la producción de espumas de poliuretano que presentan al menos un componente de isocianato, un componente de polioliol, un catalizador que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente un agente propulsor, y opcionalmente otros aditivos, que están caracterizados por que presentan adicionalmente un compuesto que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I)

20



(I).

Es igualmente objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano mediante reacción de una composición según la invención, así como espumas de poliuretano que contienen al menos un compuesto que presenta al menos un elemento estructural de la Fórmula (I).

- 25 Además son objeto de la presente invención el empleo de espumas de poliuretano según la invención como o para la producción de materiales aislantes, preferentemente placas aislantes, neveras, espumas aislantes, asientos de vehículos, en especial asientos de coches, techos, colchones, espumas filtrantes o espumas de pulverización y aparatos refrigerantes, que presentan como material aislante una espuma de poliuretano según la invención.

- 30 Los compuestos empleados según la invención tienen la ventaja de que, mediante su empleo, se puede prescindir completamente o al menos en parte del uso de estabilizadores de espuma que contienen Si.

Otra ventaja del empleo de los compuestos utilizados según la invención consiste en que se puede obtener una reducción de emisiones mediante su empleo.

- 35 Los compuestos empleados según la invención tienen además la ventaja de que conducen a una mayor solubilidad de pentano, un agente propulsor ampliamente extendido, con lo cual se puede añadir más agente propulsor a las composiciones correspondientes.

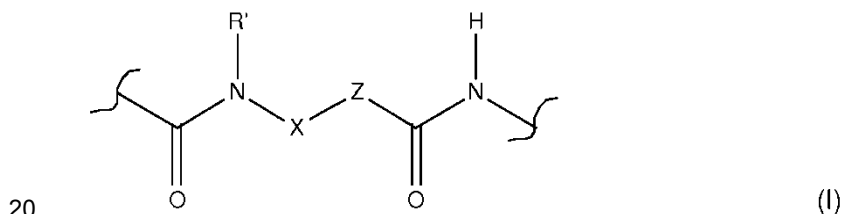
Otra ventaja del empleo de los compuestos empleados según la invención consiste en que éstos se pueden basar en gran parte en materias primas regenerativas.

- 40 Por lo demás, los compuestos empleados según la invención tienen la ventaja de ser empleables por separado o en mezcla con compuestos de silicio que presentan átomos de carbono en muchos tipos de espuma diferentes, por ejemplo en espumas duras, espumas blandas en caliente, espumas viscoelásticas, espumas de éster, espumas de HR y espumas semiduras como estabilizadores de espuma.

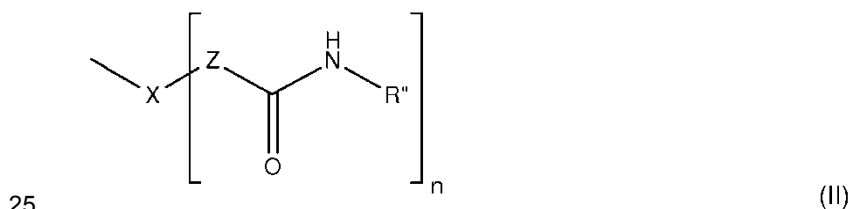
5 Los objetos según la invención se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo intervalos parciales o grupos parciales de compuestos, que se pueden producir mediante extracción de valores aislados (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias en las que se citó el documento, pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si no se indica lo contrario, en el caso de datos porcentuales se trata de datos en tanto por ciento en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de media ponderal.

10 En el ámbito de la presente invención se entiende por espuma de poliuretano (espuma de PU) espuma que se obtiene como producto de reacción basado en isocianatos y polioles, o bien compuestos con grupos reactivos con isocianato. En este caso, además de los grupos funcionales que proporcionan el nombre poliuretano, también se pueden formar otros grupos funcionales, como por ejemplo alofanatos, biurets, ureas o isocianuratos. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención se entiende por espumas de PU tanto espumas de poliuretano (espumas de PUR) como también espumas de poliisocianato (espumas de PIR).

15 La composición definida en la reivindicación 1 según la invención, apropiada para la producción de espumas de poliuretano que contienen al menos un componente de polioliol, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente un agente propulsor, en caso dado otros aditivos, y en caso dado un componente de isocianato, se distingue por que la composición presenta adicionalmente un compuesto que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I)



con R', igual o diferente, H o un resto orgánico, en especial un resto C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquilo, arilo, alquilarilo, que puede presentar, en caso dado, átomos de oxígeno o nitrógeno, en especial grupos hidroxilo o amino, o un resto de la Fórmula (II)



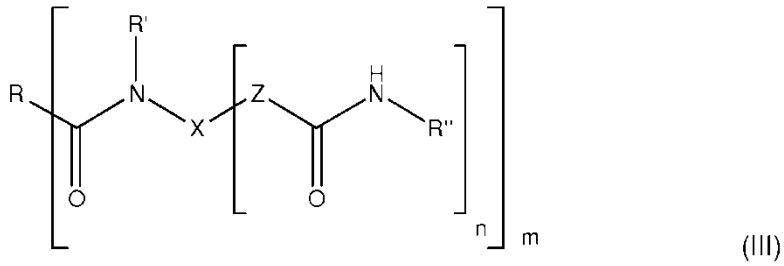
n = 1 a 5 (según funcionalidad de X), preferentemente 1,

X, igual o diferente, un resto orgánico con al menos dos átomos de carbono, preferentemente una unidad etileno, propileno o isopropileno, en caso dado sustituida,

Z, igual o diferente, O o NR''', con R''' = H o alquilo, preferentemente H, y

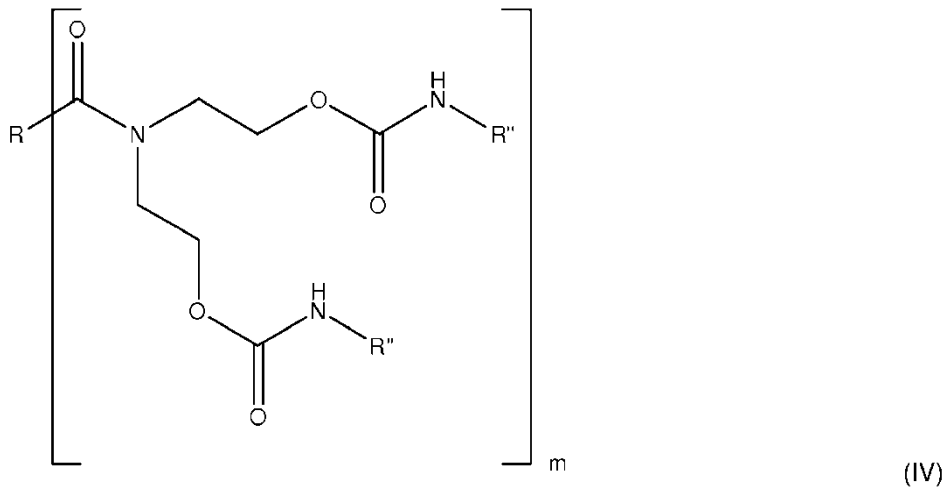
30 R'', igual o diferente, un resto orgánico, preferentemente un resto hidrocarburo que puede estar, por ejemplo, saturado o insaturado y/o ramificado o no ramificado, y que puede enlazar, con correspondiente funcionalidad, también varios elementos estructurales de la Fórmula 1 (por lo tanto, el resto orgánico R'' puede presentar también otros grupos enlazantes, que se pueden obtener a partir de grupos isocianato).

35 La composición según la invención contiene preferentemente como compuesto que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I), a continuación llamado compuesto según la invención, un compuesto de la Fórmula (III)

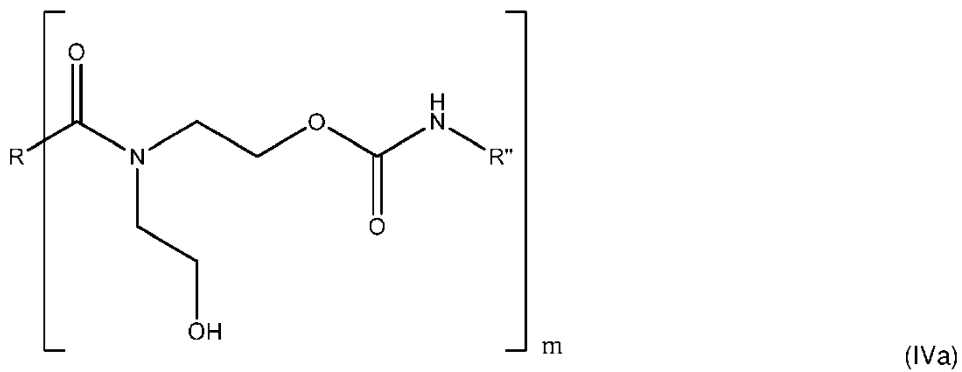


con n, X, Z, R' y R'', como se define anteriormente 1, m = 1 a 5, preferentemente 1, 2 o 3, y R igual a un resto orgánico, preferentemente un resto hidrocarburo.

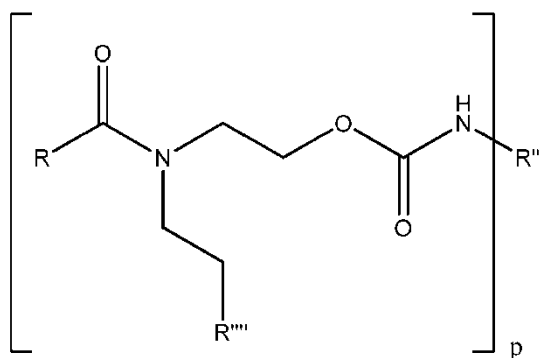
- 5 La composición según la invención contiene preferentemente como compuesto según la invención un compuesto de la Fórmula (IV)



- 10 con m, R y R'' como se define anteriormente, de modo preferente m = 1, 2 o 3 y R = resto hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente con 8 a 20 átomos de carbono si m = 1 y 1 a 7, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono si m = 2 o 3, preferentemente 3, o de la Fórmula (IVa)

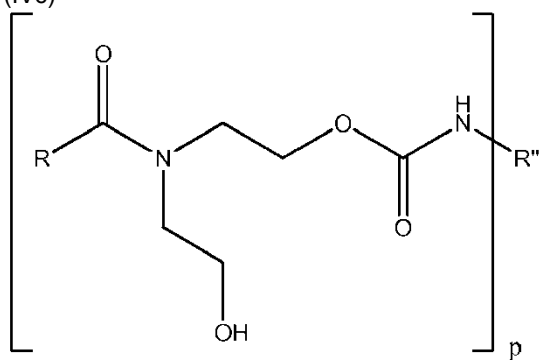


o, si m = 1 y R'' presenta una funcionalidad de p, un compuesto de la Fórmula (IVb)



(IVb)

5 con  $R''' = -OH$  o  $-OC(O)-NH-R''$  y  $p = 1$  a  $10$ , preferentemente  $2$  a  $6$ , y preferentemente un compuesto de la Fórmula (IVc)



(IVc),

definiéndose como en las Fórmulas (IV) a (IVc) m, R y R'' como se define anteriormente.

10 El compuesto de la Fórmula (IVc) es la variante especialmente preferente a base de ácidos grasos e isocianatos con una funcionalidad mayor que 1.

Un compuesto de la Fórmula (IV) según la invención se puede producir, por ejemplo, bajo empleo de dietanolamina.

La proporción de compuestos que contienen al menos un elemento estructural de la Fórmula (I) (compuestos según la invención) asciende de  $0,1$  a  $10$  partes en masa, preferentemente de  $0,5$  a  $5$  partes en masa, de modo especialmente preferente  $1$  a  $3$  partes en masa, referido a  $100$  partes en masa.

15 Los compuestos apropiados según la invención se producen mediante reacción de alcanolamidas de ácido graso o amidoaminas de ácido graso con isocianatos.

20 En este caso, la producción se puede efectuar en un proceso de varias etapas mediante reacción de ácidos carboxílicos o derivados de ácido carboxílico, preferentemente ácidos grasos o glicéridos de ácidos grasos con aminas o diaminas OH-funcionales, y subsiguiente reacción de la amida de ácido OH- o NH-funcional con isocianatos.

25 La producción de las amidas de ácido se puede efectuar según el estado de la técnica, de este modo, por ejemplo, según procedimientos conocidos por los documentos DE 1802500; DE 1802503, DE 1745443, DE 1745459 y US 3578612. En este caso se pueden emplear como materias primas, por ejemplo, los correspondientes ácidos carboxílicos, y la formación de amida puede tener lugar bajo disociación de agua. Asimismo se pueden emplear carboxilatos, tales como, por ejemplo, ésteres metílicos, disociándose entonces metanol. Es especialmente preferente el empleo de glicéridos de las grasas y ácidos presentes en la naturaleza, pudiendo quedar en la mezcla de reacción la glicerina producida en la amidación. Asimismo, a modo de ejemplo en la reacción de triglicéridos con aminas se pueden presentar aún también di- y monoglicéridos en la mezcla de reacción si las condiciones de reacción se seleccionaron correspondientemente. En el caso de empleo de carboxilatos se emplean, en caso dado, catalizadores correspondientes, como por ejemplo alcoholatos, que posibilitan una amidación en condiciones  
30 relativamente suaves en comparación con la disociación de agua citada anteriormente. En el caso de empleo de

aminas de funcionalidad superior (DETA, AEEA, TRIS), en la producción de amidas se puede producir también la formación de las correspondientes amidas cíclicas, tales como imidazolininas u oxazolininas.

5 Si en la amidación se emplea un catalizador básico, puede ser ventajoso llevar a cabo una neutralización a continuación con una cantidad correspondiente de ácido orgánico o inorgánico. Los compuestos apropiados son conocidos por el especialista.

10 Es especialmente preferente la neutralización de amidas producidas mediante catálisis básica con anhídridos orgánicos de ácidos dicarboxílicos, ya que éstos pueden reaccionar y unirse de este modo con las funciones OH o NH disponibles y, por consiguiente, en la espuma acabada no se pueden producir más tarde en forma de ácidos carboxílicos libres como emisión. Además, por ejemplo en el caso de empleo de alcoholatos alcalinos en la neutralización se forman los correspondientes ésteres, de modo que los alcoholes libres no se pueden evaporar del sistema.

15 Son anhídridos orgánicos preferentes anhídridos cíclicos, tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídridos de ácido alquilsuccínico, como anhídrido de ácido dodecilsuccínico o anhídrido de ácido poliisobutilensuccínico, siendo asimismo apropiados aductos de anhídrido de ácido maleico en poliolefinas correspondientes, como por ejemplo polibutadienos, copolímeros de anhídrido de ácido maleico y olefinas, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de éter vinílico-anhídrido de ácido maleico, así como generalmente copolímeros que contienen anhídrido de ácido maleico como monómero, anhídrido de ácido ftálico, dianhídrido benzofenontetracarboxílico, dianhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido itacónico o estructuras similares. Son ejemplos de anhídridos de este tipo disponibles comercialmente, por ejemplo, 20 los tipos Poylvest® de Evonik Degussa GmbH o tipos Ricon® MA de Sartomer.

La reacción de las amidas con isocianatos se puede efectuar según los procedimientos conocidos. A modo de ejemplo, en este caso se pueden emplear todos los catalizadores que se emplean también para la producción de espumas de poliuretano. Éstas son, por ejemplo, aminas terciarias o catalizadores metálicos a base de titanio, estaño, cinc, bismuto o circonio.

25 Todos los pasos de reacción se pueden llevar a cabo en sustancia o también en disolventes apropiados. En el caso de empleo de disolventes, el contenido en "sustancia activa" en el intervalo de un 10 a un 99 %, preferentemente un 20 a un 98 %, de modo especialmente preferente un 30 a un 97 %.

#### Ácidos carboxílicos

30 Como ácidos carboxílicos para la producción de compuestos según la invención se pueden emplear ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos a base de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, o sus derivados.

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

35 Los ejemplos de grupos alquenoilo incluyen: etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares.

Los ejemplos de ácidos aromáticos incluyen: arilo y alquilarilo (alquilarilo se define como un grupo alquilo o arilalquilo sustituido con arilo), 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.

40 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser, por ejemplo: ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido ftálico. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se pueden emplear, a modo de 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 sebácico, ácido cítrico.

45 Como ácidos de funcionalidad superior se pueden emplear, a modo de ejemplo: ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido benzofenonatetracarboxílico.

50 Son ácidos preferentes ácidos grasos de cadena lineal saturados o insaturados con hasta 40 átomos de C, tales como, por ejemplo, ácido butírico (ácido butanoico), ácido caprónico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido caprínico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido aráquico (ácido

5 eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaídico (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-octadecatrienoico), 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 nervónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undecenilénico, así como sus mezclas, como por ejemplo ácido de aceite de colza, ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de cacahuete y ácido graso de resina. Además se pueden emplear ácidos grasos dímeros y oligómeros, como se producen en la oligomerización de ácidos grasos insaturados.

15 Las fuentes de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos apropiados, especialmente glicéridos, pueden ser grasa vegetal o animal, aceites o ceras. A modo de ejemplo se pueden emplear: manteca de cerdo, sebo vacuno, 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, aceite de semillas, aceite de coco, aceite de palmiste, manteca de cacao, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de calabaza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de semillas de uva, aceite de sésamo, aceite de semillas de linaza, aceite de habas de soja, aceite de cacahuete, aceite de altramuz, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de ricino, aceite de jatropha, aceite de nuez, aceite de yoyoba, lecitina, por ejemplo a base de soja, colza o girasol, aceite de huesos, aceite de pezuñas, aceite de borraja, lanolina, aceite de emú, sebo de ciervo, aceite de marmota, aceite de visón, aceite de borraja, aceite de cardo, aceite de cáñamo, aceite de calabaza, aceite de onagra, aceite de resina, así como cera carnauba, cera de abeja, cera candelilla, cera ouricuri, cera de caña de azúcar, cera retamo, cera caranday, cera de rafia, cera de esparto, cera de alfalfa, cera de bambú, cera de cáñamo, cera de abeto Douglas, cera de corcho, cera de sisal, cera de lino, cera de dammar, cera de té, cera de café, cera de arroz, cera de adelfa, cera de abeja o lanolina.

25 Aminas con funcionalidad hidroxil o amino adicional:

Son apropiadas aminas con al menos una función amina primaria o secundaria para la amidación y un grupo reactivo con isocianato, como por ejemplo una función hidroxil o amina. Según amina empleada, el proceso de producción, es decir, la amidación, se debe controlar de modo que el producto contenga aún al menos un grupo reactivo con isocianato.

30 Son aminas apropiadas, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), tetraetilenpentaamina (TEPA), dipropilentriamina, tripropilentetraamina, tetrapropilenpentaamina, pentapropilhexaamina, hexapropilheptaamina, así como homólogos superiores a base de etilendiamina o propilendiamina, 1,2-propilendiamina, 4,4'-diaminod ciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminod ciclohexilmetano, 4,4-metilendifenildiamina, isoforondiamina, trimetilhexilmetilendiamina, neopentandiamina, octametilendiamina, polieteramias, como polieteramias D 2000 (BASF), polieteramias D 230 (BASF), polieteramias T 403 (BASF), polieteramias T 5000 (BASF), o también correspondientes tipos de Jeffamin 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), dipropilentriamina, (N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina.

40 Son hidroxilaminas apropiadas, que presentan al menos una función OH, por ejemplo: etanolamina, propanolamina, alquiletanolaminas, ariletanolamina, alquilpropanolamina, como por ejemplo dietanolamina, monoetanolamina, diisopropanolamina, isopropanolamina, metilisopropanolamina, diglicolamina (2-(2-aminoetoxi)etanol), dimetiletanolamina, N-(2-hidroxietil)anilina, 1-(2-hidroxietil)piperazina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 3-amino-1-propanol, 5-amino-1-pentanol, butiletanolamina, etiletanolamina, N-metiletanolamina, aminopropilmonometiletanolamina, 2-amino-2-metilpropanol, trishidroximetilaminometano (THMAM o TRIS), N-(2-aminoetil)etanolamina (AEEA). También se pueden emplear los correspondientes alcoxilatos, en especial etoxilatos y/o propoxilatos de aminas, tales como, por ejemplo, alquilaminas con una unidad hidroxietilo o hidroxipropilo o, a modo de ejemplo, N-hidroxietilciclohexilamina, N-hidroxietilisoforondiamina, N-hidroxietilpiperazina, bis-(hidroxietil)toluendiamina.

50 No obstante, para la producción del compuesto según la invención se pueden emplear también las correspondientes amidas disponibles comercialmente con funciones OH o NH, como por ejemplo de Evonik Goldschmidt: Rewomid® DC 212 S, Rewomid® DO 280 SE, Rewocid® DU 185 SE, Rewolub® KSM, REWOMID® C 212, REWOMID® IPP 240, REWOMID® SPA, Rewopon® IM AO, Rewopon® IM AN o Rewopon® IM R 40, así como DREWPLAST® 154, NINOL® 1301, NINOL® 40-CO, NINOL® 1281, NINOL® COMF, NINOL® M-10 y dietanolamidias etoxiladas, como NINOL® C-4 I, NINOL® C-5, NINOL® 1301 de Stepan o DACAMID® MAL y DACAMID® DC de Sasol.

55 Isocianatos:



Son apropiados para la producción del compuesto según la invención, por ejemplo, isocianatos aromáticos y alifáticos. Éstos pueden ser mono-, di-, trifuncionales o de funcionalidad superior. También se pueden emplear isocianatos modificados, como por ejemplo carbodiimidas, uretdionas, uretanos, isocianuratos, ureas, biurets, alofanatos, así como prepolímeros que se pueden producir mediante reticulación, o bien reacción parcial de grupos isocianato.

Los prepolímeros de isocianato tienen una masa molecular más elevada y pueden presentar un comportamiento de solubilidad mejorado en la mezcla de reacción respecto a los isocianatos que sirven como base.

Son ejemplos de isocianatos apropiados:

diisocianato de toluenilo (TDI), que se produce y se emplea frecuentemente como mezcla de isómeros de diisocianato de 2,6- y 2,4-toluenilo, diisocianato de metilendifenilo (MDI), que se produce y se emplea frecuentemente como mezcla de isómeros de diisocianato de 4,4-, 2,4- y 2,2-metilendifenilo. Asimismo se cita el empleo de MDI polímero, también llamado MDI crudo. En este caso se trata de mezclas con funcionalidad media superior, constituidas por componentes de MDI de varios núcleos, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diilo, tris(isocianatofenil)metano, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, isocianato de fenilo, isocianato de m-, o-, p-tolilo, isocianato de 1-naftilo, isocianato de 3-clorofenilo, isocianato de 4-clorofenilo, isocianato de 3-cloro-4-tolilo, isocianato de 2,4-diclorofenilo, isocianato de 3,4-diclorofenilo, isocianato de 3,5-diclorofenilo, isocianato de p-isopropilfenilo, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, isocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-3-tolilo, isocianato de p-(trifluormetoxi)fenilo o isocianato de p-toluenosulfonilo.

Son ejemplos de isocianatos alifáticos apropiados:

diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,1-metilenbis(4-isocianatociclohexano), 1,3-bis(isocianatometil)benzeno, bis(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptanos, 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de isopropilo, isocianato de n-butilo, isocianato de hexadecilo, isocianato de octadecilo (isocianato de estearilo) o isocianato de ciclohexilo.

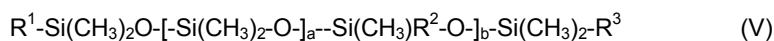
Del mismo modo se pueden emplear derivados correspondientes de los citados isocianatos, como por ejemplo uretdionas, carbodiimidas, isocianuratos, o también prepolímeros.

Son isocianatos disponibles comercialmente, a modo de ejemplo: tipos Desmodur® de Bayer, tipos Vestanant de Evonik Degussa o tipos Suprasec® de Huntsman, como: Desmodur® 44V20, Desmodur® 44V70L, Desmodur® 44M, Desmodur® VP PU 129, Desmodur® CD-S, Desmodur® T 80, Desmodur® N3300, Vestanant® IPDI, Vestanant® T 1890/100, Vestanant® TMDI, Vestanant® H12MDI, Vestanant® HB 2640/100, Vestanant® HT 2500 L, Suprasec® 2085, Suprasec® 1100, Suprasec® 2020.

Puede ser ventajoso que las composiciones según la invención contengan compuestos de silicio que presentan uno o varios átomos de carbono, seleccionados preferentemente a partir de los polisiloxanos, polisiloxanos organomodificados, polisiloxanos modificados con poliéter y copolímeros de poliéter-polisiloxano.

Como compuestos de silicio que presentan uno o varios átomos de carbono se pueden emplear las sustancias citadas en el estado de la técnica. Preferentemente se emplean aquellos compuestos de Si que son especialmente apropiados para los respectivos tipos de espuma (espumas duras, espumas blandas en caliente, espumas viscoelásticas, espumas de éster, espumas HR, espumas semiduras). Se describen siloxanos apropiados, a modo de ejemplo, en los siguientes documentos: EP 0839852, 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 867465. La producción de los compuestos de Si se puede efectuar como se describe en el estado de la técnica. Se describen ejemplos apropiados, por ejemplo, en los documentos US 4,147,847, EP 0493836 y US 4,855,379.

Compuestos de Si especialmente preferentes tienen la Fórmula (V),



con

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

$R^1$  y  $R^3$ , iguales o diferentes, = -CH<sub>3</sub> o  $R^2$ , siendo al menos un resto  $R^1$  o  $R^3$  igual a  $R^2$ ,

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

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

$x = 3$  a  $10$ , preferentemente  $3$ ,

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

$R^4 =$  igual o diferente H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o restos fenilo,

$R^5 =$  igual o diferente, H, restos alquilo o acilo, preferentemente H, CH<sub>3</sub> o COCH<sub>3</sub>.

10 Puede ser ventajoso que en los compuestos de siloxano de la Fórmula (V) al menos un 50 % en moles de restos  $R^4 =$  H, preferentemente al menos un 90 % en moles de restos  $R^4 =$  H. Además puede ser ventajoso que en los compuestos de siloxano de la Fórmula (V) al menos un 5 % en moles de los restos  $R^4$  sean = metilo, preferentemente al menos un 10 % en moles de los restos  $R^4$  sean = metilo. Preferentemente se emplean aquellos compuestos de siloxano de la Fórmula (V) en los que al menos un 50 % en moles de los restos  $R^4$  son = H y en los que al menos un 10 % en moles de los restos  $R^4$  son = metilo. Preferentemente están presentes aquellos compuestos de siloxano de la Fórmula (V) en los que al menos un 90 % en moles de los restos  $R^4$  son = H y al menos un 5 % en moles de los restos  $R^4$  son = metilo.

Son especialmente preferentes aquellos compuestos de siloxano de la Fórmula (V), en los que al menos un 5 % en moles de los restos  $R^5$  son = restos alquilo o acilo, preferentemente restos CH<sub>3</sub> o COCH<sub>3</sub>, de modo especialmente preferente restos metilo.

20 Puede ser ventajoso que en los compuestos de siloxano de la Fórmula (IV) los restos preferentes  $R^4$  y  $R^5$  se presenten en los intervalos de porcentaje en moles indicados anteriormente.

En compuestos de siloxano de la Fórmula (V) especialmente preferentes, el cociente  $a/b$  es mayor que 7, preferentemente mayor que 8, de modo especialmente preferente mayor que 10.

25 Puede ser ventajoso que en los compuestos de siloxano de la Fórmula (V) al menos un 10 % de equivalencia (y como máximo un 50 % de equivalencia) de los restos  $R^2$  sean grupos alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (referido al número total de restos  $R^2$  en el compuesto de siloxano).

La proporción másica de compuestos de silicio respecto a compuestos que contienen al menos un elemento estructural de la Fórmula (I) asciende preferentemente de 0,01 a 1 hasta 1 a 0,01, preferentemente de 0,05 a 1 hasta 1 a 0,05, de modo especialmente preferente de 0,1 a 1 hasta 1 a 0,1, y de modo muy especialmente preferente de 0,2 a 1 hasta 1 a 0,75.

30 Las composiciones según la invención (para la producción de espuma) presentan preferentemente de 0,05 a 10 partes en masa de compuestos de silicio por 100 partes en masa de componentes de polioli.

35 Puede ser ventajoso que los compuestos según la invención se empleen como disolventes ya en el procedimiento de producción de los compuestos de Si a emplear en la composición, en la mayor parte de los casos un procedimiento de hidrosililación. De este modo se evita un paso de separación adicional y/o la introducción de disolventes no deseados en las composiciones según la invención.

40 Como componente de isocianato, la composición según la invención puede contener todos los compuestos de isocianato apropiados para la producción de espumas de poliuretano, en especial espumas duras de poliuretano o poliisocianurato. La composición según la invención presenta preferentemente uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Son isocianatos apropiados en el sentido de esta invención todos los isocianatos orgánicos polifuncionales, como por ejemplo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de isofoforona (IPDI). Es especialmente apropiada la mezcla de MDI y análogos más altamente condensados con una funcionalidad media de 2 a 4, conocida como "MDI polímero" ("MDI crudo"). Se citan ejemplos de isocianatos apropiados 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.

Son polioles apropiados en el sentido de esta invención todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, así como sus preparados. Son polioles preferentes todos los polieterpolioles y poliesterpolioles empleados habitualmente para la producción de espumas de poliuretano. Los polieterpolioles se obtienen mediante reacción de alcoholes o aminas polivalentes con óxidos de alqueno. Los poliesterpolioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (en la mayor parte de los casos ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polivalentes (en la mayor parte de los casos glicoles). Correspondientemente a las propiedades de espumas requeridas se emplean polioles correspondientes, como se describen, a modo de ejemplo, en los documentos: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828 A2, US 2007/0238800, US 6359022 B1 o WO 96 12759 A2. Asimismo se describen polioles basados en aceites vegetales empleables preferentemente en diferentes solicitudes de patente, tales como, a modo de ejemplo, en los documentos WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232.

La proporción de isocianato respecto a polioliol, expresada como índice, se sitúa preferentemente en el intervalo de 80 a 500, preferentemente 100 a 350 en la composición según la invención. En este caso, el índice describe la proporción de isocianato empleado de hecho (para una reacción estequiométrica con polioliol) respecto a isocianato calculado. Un índice de 100 representa una proporción molar de grupos reactivos de 1 a 1.

Como catalizador que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, la composición según la invención presenta preferentemente uno o varios catalizadores para las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o un catalizador apropiado para la trimerización de isocianato. Son catalizadores apropiados en el sentido de esta invención preferentemente catalizadores que catalizan la reacción de gelificación (isocianato-polioliol), la reacción de propulsión (isocianato-agua) y/o la di-, o bien trimerización de isocianato. Son ejemplos típicos de catalizadores apropiados las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletildiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietiltri-aminina, pentametildipropiltri-aminina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, compuestos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño y sales potásicas, como acetato potásico y 2-etilhexanoato potásico. A modo de ejemplo, se citan catalizadores apropiados en los documentos EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 0656382 B1, US 2007/0282026 A1 y las solicitudes de patente citadas en las mismas.

Las cantidades de catalizadores presentes en la composición según la invención se ajustan al tipo de catalizador, y se sitúan habitualmente en el intervalo de 0,05 a 5 pphp (= partes en masa referidas a 100 partes en masa de polioliol), o bien 0,1 a 10 pphp para sales potásicas.

Como agente propulsor opcional, la composición según la invención puede presentar agua u otro agente propulsor químico o físico. Si se emplea agua como agente propulsor, los contenidos en agua apropiados en el sentido de esta invención dependen de que se emplee o no uno o varios agentes propulsores adicionalmente al agua. En el caso de espumas impulsadas puramente por agua, los contenidos en agua se sitúan típicamente en 1 a 20 pphp, si se emplean adicionalmente otros agentes propulsores, la cantidad de empleo se reduce a habitualmente 0,1 a 5 pphp. También es posible emplear una composición según la invención completamente anhidra.

Si en la composición según la invención están presentes agentes propulsores distintos de agua, éstos pueden ser agentes propulsores físicos o químicos. La composición presenta preferentemente agentes propulsores físicos. Los agentes propulsores físicos apropiados en el sentido de esta invención son gases, a modo de ejemplo CO<sub>2</sub> licuado y líquidos muy volátiles, a modo de ejemplo hidrocarburos con 4 a 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a und HFC 365mfc, hidrocarburos fluorclorados, preferentemente HCFC 141b, hidrofluorolefinas, compuestos oxigenados, como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente 1,2-dicloroetano.

Además de agua y, en caso dado, agentes propulsores físicos, o en lugar de los mismos, también se pueden emplear agentes propulsores químicos, que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas, como por ejemplo ácido fórmico.

Las composiciones según la invención pueden presentar como aditivos otros aditivos empleables en la producción de espumas de poliuretano. Son aditivos empleados frecuentemente, por ejemplo, agentes ignífugos.

La composición según la invención puede contener como agentes ignífugos todos los agentes ignífugos conocidos y apropiados para la producción de espumas de poliuretano. Son agentes ignífugos apropiados en el sentido de esta invención compuestos orgánicos de fósforo preferentemente líquidos, como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, 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 productos sólidos como polifosfato amónico (APP) y fósforo rojo. Por lo

demás, como agentes ignífugos son apropiados compuestos halogenados, a modo de ejemplo polioles halogenados, así como productos sólidos, como grafito hinchado y melamina.

5 En la composición pueden estar contenidos como aditivos ulteriores opcionalmente otros componentes conocidos según el estado de la técnica, como por ejemplo poliéteres, etoxilatos de nonilfenol, agentes tensioactivos no iónicos.

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

El procedimiento según la invención para la producción de espumas de poliuretano se distingue por que se hacen reaccionar las composiciones según la invención.

10 Correspondientemente a los requisitos de la espuma a estabilizar se emplea una composición según la invención, que presenta como estabilizador de espuma el compuesto según la invención por separado, o una combinación de compuesto según la invención con compuesto de Si que presenta uno o varios átomos de carbono.

15 El procedimiento según la invención para la producción de espumas de PU se puede llevar a cabo según los métodos conocidos, a modo de ejemplo en el procedimiento de mezclado a mano, o preferentemente con ayuda de máquinas de espumado. Si el procedimiento se lleva a cabo por medio de máquinas de espumado, se pueden emplear máquinas de alta presión o de baja presión. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo tanto de manera discontinua, como también de manera continua.

20 Se encuentra una descripción sinóptica del estado de la técnica, de materias primas empleables y procedimientos aplicables en G. Oertel (Hrsg.): "Kunststoffhandbuch", tomo VII, editorial C. Hanser, Múnich, 1983, en Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", tomo E20, editorial Thieme, Stuttgart 1987,(3), páginas 1561 a 1757, y en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol. A21, VCH, Weinheim, 4ª edición 1992, páginas 665 a 715.

Una formulación preferente de espuma dura de poliuretano, o bien poliisocianurato, en el sentido de esta invención proporcionaría una densidad de 20 a 150 kg/m<sup>3</sup> y tendría la composición citada en la tabla 1.

Tabla 1: composición de una formulación de espuma dura de poliuretano, o bien poliisocianurato

Componente	Proporción ponderal
Poliol	100
Catalizador de amina	0,05 a 5
Catalizador de trimerización potásico	0 a 10
Polietersiloxano	0 a 5
Agua	0,1 a 20
Agente propulsor	0 a 40
Agente ignífugo	0 a 50
Compuesto según la invención (de estructura I)	0,1 a 5

Componente	Proporción ponderal
Índice de isocianato: 80 a 500	

5 Las espumas de poliuretano según la invención (materiales celulares de poliuretano o poliisocianurato) se distinguen por que presentan al menos un compuesto (según la invención), que presentan al menos un elemento estructural de la Fórmula (I), como se define anteriormente, y son obtenibles de modo preferente mediante el procedimiento según la invención. Las espumas duras de poliuretano o poliisocianurato según la invención contienen preferentemente un 0,1 a un 10 % en masa, preferentemente un 0,5 a un 5 % en masa, y de modo especialmente preferente de un 1 a un 3 % en masa de compuestos que presentan al menos un elemento estructural de la Fórmula (I) en forma enlazada y/o no enlazada.

10 Las espumas de PU según la invención (materiales celulares de poliuretano o poliisocianurato) se pueden emplear como o para la producción de materiales aislantes, preferentemente placas aislantes, neveras, espumas aislantes, asientos de vehículos, en especial asientos de coches, techos, colchones, espumas filtrantes, espumas de envasado o espumas de pulverización.

Los aparatos refrigerantes según la invención presentan como material aislante una espuma de PU según la invención (material celular de poliuretano o poliisocianurato).

15 En los ejemplos indicados a continuación se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuyo ámbito de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, se deba limitar a las formas de realización citadas en los ejemplos.

#### Ejemplos:

Ejemplo 1: producción de carbamatos:

20 Ejemplo 1a: carbamato 1

25 Se mezclaron bajo nitrógeno 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® OC 800 S (producto de adición de polibutadieno y anhídrido de ácido maleico disponible en Evonik Degussa) y se agitó a 80°C 1 h. Después se añadió como catalizador un producto de reacción con un contenido en NCO de un 13,7 %, producido a partir de 8,5 g de MDI (Desmodur® 44V20 disponible en Bayer) y 3,8 g de butildiglicol bajo empleo de 0,03 g de Kosmos® 54 (un catalizador a base de ricinoleato de cinc, disponible en Evonik Goldschmidt), y se agitó de nuevo 1 h a 80°C. Se obtuvo un producto amarillento claro.

Ejemplo 1b: carbamato 2

30 Se mezclaron bajo nitrógeno 246,8 g de aceite de soja y 36,7 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na, y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 6,4 g de Polyvest® OC 800 S (producto de adición de polibutadieno y anhídrido de ácido maleico disponible en Evonik Degussa) y se agitó a 80°C 1 h. Después se mezcló con 9,7 g de Vestanat® T 1890/100 (IPDI trimero disponible en Evonik Degussa) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1c: carbamato 3

35 Se mezclaron bajo nitrógeno 88,5 g de aceite de soja y 10,5 g de dietanolamina con 0,1 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 2,25 g de Polyvest® OC 800 S (producto de adición de polibutadieno y anhídrido de ácido maleico disponible en Evonik Degussa) y se agitó a 80°C 1 h. Seguidamente se mezcló con 2,97 g de Vestanat® T 1890/100 (IPDI trimero disponible en Evonik Degussa) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

40 Ejemplo 1d: carbamato 4

Se mezclaron bajo nitrógeno 256,7 g de aceite de soja y 38,2 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C 1 h. Seguidamente

se mezcló con 3,2 g de TDI (mezclas de isómeros de diisocianato de tolueno disponible como Desmodur® T 80 de Bayer) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1e: carbamato 5

- 5 Se mezclaron bajo nitrógeno 256 g de aceite de soja y 38,1 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C 1 h. Seguidamente se mezcló con 4,0 g de Vestanat® IPDI (diisocianato de isoforona disponible en Evonik Degussa) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1f: carbamato 6

- 10 Se mezclaron bajo nitrógeno 251,9 g de aceite de soja y 37,4 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C 1 h. Seguidamente se mezcló con 8,7 g de Vestanat® T 1890/100 (IPDI trímero disponible en Evonik Degussa) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1g: carbamato 7

- 15 Se mezclaron bajo nitrógeno 255 g de aceite de soja y 37,9 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C 1 h. Seguidamente se mezcló con 5,2 g Desmodur® VP PU 129 (MDI monómero con proporción de 2,4-isómero elevada disponible en Bayer) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1h: carbamato 8

- 20 Se mezclaron bajo nitrógeno 255 g de aceite de soja y 37,9 g de dietanolamina con 0,4 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C 1 h. Seguidamente se mezcló con 5,2 g Desmodur® CD-S (MDI modificado con carbodiimida disponible en Bayer) y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1i: carbamato 9

- 25 Se mezclaron bajo nitrógeno 254,7 g de aceite de soja y 37,9 g de dietanolamina con 0,3 g de metilato de Na y se agitó durante 5 h a 90°C. A continuación se añadieron 1,6 g de ácido ricinoleico y se agitó a 80°C 1 h. Después se añadió un producto de reacción con un contenido en NCO de un 13,7%, producido a partir de 3,8 g de MDI (Desmodur® 44V20 disponible en Bayer) und 1,7 g de butildiglicol bajo empleo de 0,01 g de Kosmos 54 (disponible en Evonik Goldschmidt) como catalizador, y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

Ejemplo 1j: carbamato 10

- 30 Se mezclaron bajo nitrógeno 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 1 h. Después se añadió un producto de reacción con un contenido en NCO de un 4,6%, producido a partir de 4,2 g de MDI (Desmodur® 44V20 disponible en Bayer) und 14 g de un polialquilenglicol iniciado con alilo ("poliéter F-6" de Jiangsu Zhongshan Chemicals), y se agitó de nuevo a 80°C 1 h. Se obtuvo un producto claro amarillento.

- 35 Ejemplo 2: producción de compuestos de siloxano

Ejemplo 2a: siloxano 1

Se produjo como siloxano 1 un polietersiloxano, como se describe en el documento EP 1544235 A1 en el ejemplo 14.

Ejemplo 2b: siloxano 2

- 40 Se empleó como siloxano 2 un polidimetilsiloxano, cuya producción se describe en el documento DE 2533074 A1 en el ejemplo 4 como mezcla 1.

Ejemplo 2c: siloxano 3



ES 2 687 186 T3

Ejemplo	Organosiloxano	Componente de mezcla
3c	Siloxano 1, 50 partes	Carbamato 5, 50 partes
3d	Siloxano 1, 50 partes	Carbamato 7, 50 partes
3e	Siloxano 1, 50 partes	Carbamato 8, 50 partes
3f	Siloxano 1, 50 partes	Carbamato 2, 50 partes
3g	Siloxano 1, 50 partes	Carbamato 6, 50 partes
3h	Siloxano 1, 50 partes	Carbamato 10, 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, 50 partes	E), 50 partes
3i	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 3, 90 partes
3j	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 1, 90 partes
3k	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 9, 90 partes
3l	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 5, 90 partes
3m	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 2, 90 partes
3n	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 7, 90 partes
3o	Siloxano 2, 10 partes	Carbamato 8, 90 partes
3V5	Siloxano 2, 10 partes	D), 90 partes,
3V6	Siloxano 2, 10 partes	E), 90 partes *)
3p	Siloxano 3, 65 partes	Carbamato 4, 35 partes
3q	Siloxano 3, 65 partes	Carbamato 5, 35 partes
3r	Siloxano 3, 65 partes	Carbamato 2, 35 partes



Ejemplo	Organosiloxano	Componente de mezcla
3s	Siloxano 3, 65 partes	Carbamato 9, 35 partes
3t	Siloxano 3, 65 partes	Carbamato 1, 35 partes
3u	Siloxano 3, 65 partes	Carbamato 3, 35 partes
3V7	Siloxano 3, 65 partes	A), 35 partes

\*) La mezcla no era clara, lo que se pudo explicar mediante las propiedades de disolución mejoradas de los carbamatos frente a las dietanolamidas.

Ejemplo 4: ejemplos de aplicación en el espumado

Las ventajas técnicas de aplicación frente al estado de la técnica, que posibilita el empleo de los compuestos según la invención en espumas de poliuretano, se muestran a continuación por medio de ejemplos de aplicación.

- 5 La puesta en práctica de los espumados se efectuó en procedimiento de mezclado a mano. A tal efecto se pesaron en un vaso poliol, agente ignífugo, catalizadores, agua, estabilizador de espuma convencional, o bien según la invención, y agente propulsor, y se mezclaron los mismos con un agitador de plato (6 cm de diámetro) 30 s a 1000 rpm. Mediante nueva pesada se determinó y se completó de nuevo la cantidad de agente propulsor evaporada en el proceso de mezclado. A continuación se añadió el isocianato (MDI), se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito 5 s a 3000 rpm, y se espumó en el propio vaso en el caso de espumado in situ, o se trasladó inmediatamente a un molde de aluminio termostatizado, que estaba revestido con lámina de polietileno, en los demás espumados. En este caso, temperatura de moldeo y geometría varían según formulación de espuma. En este caso, la cantidad de empleo de formulación de espuma se dimensionó de modo que se situara un 15 % por encima de la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde.
- 10
- 15 Un día después del espumado se analizaron los materiales celulares. En el caso de espumas de vaso se valoró visualmente al comportamiento de ascenso, es decir, la apariencia externa, la superficie de la espuma, así como el grado de interferencias internas y la estructura porosa por medio de una superficie de corte en la parte superior de la espuma en base a una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma sin interferencias y 1 una espuma con fuertes interferencias. En el caso de las espumas de molde se valoraron superficies e interferencias internas,
- 20 igualmente de manera subjetiva, por medio de una escala de 1 a 10. La estructura porosa (número medio de células por 1 cm) se valoró ópticamente en una superficie de corte mediante comparación con espumas comparativas. El índice de conductividad térmica (valor  $\lambda$ ) se midió en discos de 2,5 cm de grosor con un aparato de tipo Hesto Lambda Control a temperaturas en el lado inferior y superior de la muestra de 10°C y 36°C. La proporción volumétrica porcentual de células cerradas se determinó con un aparato de tipo Typ AccuPyc 1330 de la firma Micromeritics. Las durezas de recalado de los materiales celulares se midieron en muestras de ensayo cúbicas con 5 cm de longitud de canto según la norma DIN 53421 a en un recalado de un 10 % (se indica la tensión de compresión producida como máximo en este intervalo de medición).
- 25

Ejemplo 4a: espuma dura, formulación in situ solo con compuesto según la invención como estabilizador de espuma

Se empleó el sistema de espuma dura de PUR citado en la tabla 3 para las aplicaciones in situ.

- 30 Tabla 3: formulación in situ

Componente	Proporción ponderal
Voranol RN 490*	70 partes

ES 2 687 186 T3

Componente	Proporción ponderal
Terate 203**	20 partes
Stepanpol PS 3152***	10 partes
Fosfato de tris(1-cloro-2-propilo)	6 partes
N,N-dimetiletanolamina	0,35 partes
N,N-dimetilciclohexilamina	1,6 partes
Kosmos 19	0,07
Agua	0,33 partes
Estabilizador de espuma	1,3 partes
Ciclopentano	21 partes
Desmodur 44V20L ****	151 partes
* Polieterpoliol de la firma Dow ** Poliesterpoliol de la firma Invista *** Poliesterpoliol de la firma Stepan **** MDI polímero de la firma Bayer; 200 mPa*s; 31,5% de NCO; funcionalidad = 2,7	

Los resultados de las aplicaciones in situ se indican en la tabla 4.

Tabla 4: resultados in situ

Ej.	Estabilizador del ej.	Defectos internos (1-10)	Estructura porosa (1-10)	Comportamiento de ascenso	de Superficie
4a1*	3 A)	4	3	5	3
4a2*	3 C)	4	3	5	3
4a3*	3 E)	5	3	4	5
4a4	1b	6	5	5	5
4a5	1c	6	6	5	5
4a6	1j	8	7	6	7

Ej.	Estabilizador del ej.	Defectos internos (1-10)	Estructura porosa (1-10)	Comportamiento de ascenso	Superficie
* Ejemplos comparativos no según la invención;					

Los Ejemplos 4a4 a 4a6 muestran que se pueden producir espumas de PU con las composiciones según la invención. En este caso se obtienen mejores calidades de espuma que con las composiciones conocidas, en las que se emplean amidas de ácido graso (Ejemplo 4a3).

5 Ejemplo 4b: sistema de espuma dura de PUR para aislamiento de equipos de refrigeración

Se empleó una formulación ajustada para este campo de empleo (véase la Tabla 5), que se espumó respectivamente con estabilizadores de espuma según la invención y estabilizadores de espuma no según la invención. En este caso se introdujo la mezcla de reacción en un molde de aluminio termostatzado a 45°C de 145 cm x 14,5 cm x 3,5 cm de tamaño.

10 Tabla 5: formulación de aislamiento de frigorífico

Componente	Partes en peso
Daltolac R471*	100 partes
N,N-dimetilciclohexilamina	1,5 partes
Agua	2,6 partes
Ciclopentano	13,1 partes
Estabilizador	1,5 partes
Desmodur 44V20L**	198,5 partes
* Polieterpoliol de la firma Huntsman	
** MDI polímero de la firma Bayer; 200 mPa*s; 31,5% de NCO; funcionalidad 2,7	

Los resultados representados en la tabla 6 muestran que los estabilizadores según la invención posibilitan conductividades térmicas bastante menores que los estabilizadores comparativos no según la invención, que no contienen compuestos según la invención (carbamatos). Además, con los estabilizadores según la invención se obtiene una mayor calidad superficial de las espumas.

15

Tabla 6: resultados de aislamiento de frigorífico

Ej.	Estabilizador del Ej.	Defectos (1-10) superiores/inferiores/internos	Células / cm <sup>-1</sup>	Valor λ / mW/m*K
4b1	3V4	5/5/5	35-39	22,6

## ES 2 687 186 T3

Ej.	Estabilizador del Ej.	Defectos (1-10) superiores/inferiores/internos	Células / cm <sup>-1</sup>	Valor $\lambda$ / mW/m*K
4b2	3V1	5/4/5	35-39	22,6
4b3	3V2	5/4/4	35-39	22,8
4b4	3V3	5/4/5	35-39	22,7
4b5	3b	7/3/6	40-44	22,2
4b6	3c	7/3/6	40-44	22,2
4b7	3d	6/4/6	40-44	22,4
4b8	3e	7/4/6	40-44	22,2
4b9	3f	7/5/6	40-44	22,3
4b10	3a	7/5/6	40-44	22,0
4b11	3g	7/4/6	40-44	22,2
4b12	3h	7/5/6	40-44	22,1
* Ejemplos comparativos no según la invención bajo empleo de dietanolamida de ácido oleico y NP8 como componente de mezcla con el siloxano				

Ejemplo 4c: espuma de HR (espuma altamente elástica, espuma fría)

Como estabilizadores se emplearon mezclas de compuestos de Si y compuesto según la invención según la tabla 2, o bien compuestos según la invención por separado, o dietanolamida de ácido oleico como sustancia comparativa (3 E).

Se empleó la siguiente formulación: 100 partes de polioliol con un índice de OH 35 mg de KOH/g y una masa molar de 5.000 g/mol, 0,4 partes o 1,2 partes de estabilizador, 3 partes de agua, 2 partes de trietanolamina, 0,6 partes de TEGOAMIN® 33 (de Evonik Goldschmidt GmbH) y 0,2 partes de dietanolamina, y una mezcla de 18,5 partes de MDI polímero (44V20 de Bayer) y 27,7 partes de TDI (Desmodur® T 80 de Bayer).

- 10 Las espumas se produjeron de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, añadiéndose el isocianato a continuación, e introduciéndose rápidamente el mismo con agitación a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a un molde rectangular con las dimensiones 40x40x10 cm, que se había calentado a una temperatura de 40°C, y se dejó endurecer la masa durante 10 minutos. A continuación se midieron las fuerzas de prensado. En este caso se comprimieron las
- 15 espumas 10 veces a un 50 % de su altura. En este caso, el 1<sup>er</sup> valor de medida (AD 1 en Newton) es una medida de la estructura de células abiertas de la espuma. A continuación se comprimió completamente (de manera manual) para poder determinar la dureza de la espuma comprimida en el 11° valor de medida (AD 11 en Newton). Después se cortó la espuma para valorar piel y zona marginal y determinar el número de células (ZZ en cm<sup>-1</sup>).

En la siguiente tabla 7 se reúnen las respectivas proporciones de estabilizador, así como los resultados del ensayo.

- 20 Tabla 7: resultados de los Ejemplos 4c (espuma altamente elástica)

Ej.	AD 1	AD 11	ZZ	Piel	Zona marginal	Proporción de estabilizador según Ej.
4c1	1118	124	10	buena	buena	0,4 pphp 3i
4c2	1070	120	10	buena	buena	0,4 pphp 3j
4c3	1077	123	10	buena	buena	0,4 pphp 3k
4c4	1126	122	10	buena	buena	0,4 pphp 3l
4c5	1039	123	10	buena	buena	0,4 pphp 3m
4c6	1081	126	10	buena	buena	0,4 pphp 3n
4c7	1007	123	10	buena	buena	0,4 pphp 3o
4c8	1061	124	10	buena	buena	0,4 pphp 3V5
4c9	937	127	10	buena	satisfactoria	1,2 pphp 1c
4c10	858	126	10	buena	suficiente	1,2 pphp 1h
4c11	954	131	10	buena	deficiente	1,2 pphp 3E)

Los resultados muestran que los compuestos según la invención en combinación con compuestos de Si llevaron a buenos resultados en el espumado de HR. Ya que la dietanolamida de ácido oleico 3 E) con el siloxano 2 no proporcionó una mezcla clara (Ejemplo 3V6), no se llevó a cabo ningún ensayo de espumado con la misma.

- 5 Adicionalmente se pudo mostrar que los compuestos según la invención se pueden emplear también como aditivos de espuma exentos de Si. En este caso se obtuvieron mejores resultados frente a la dietanolamida de ácido oleico 3 E).

Ejemplo 4d: espumados en espuma blanda en caliente:

- 10 Se analizaron composiciones que representaban típicas formulaciones de espuma blanda en caliente de poliuretano. Las composiciones contenían: 100 partes en peso de polioliol (Desmophen® PU20WB01 de la firma Bayer, índice de OH 56), 5,0 partes en peso de agua (agente propulsor químico), 1,0 parte en peso de estabilizador como se describe en la Tabla 2, 0,15 partes en peso de catalizador de amina (trietilendiamina), 0,23 partes en peso de catalizador de estaño (2-etilhexanoato de estaño), 5,0 partes en peso de cloruro de metileno (agente propulsor físico adicional) y 15 63,04 partes en peso de isocianato (diisocianato de toluileno, Desmodur® T 80 de Bayer) (proporción de grupos isocianato respecto a grupos reactivos que consumen isocianato = 1,15).

- 20 Se dispusieron polioliol, agua, catalizadores y estabilizador en un vaso de papel y se entremezclaron con un disco agitador (45 s con 1000 rpm). A continuación se añadió el cloruro de metileno y se mezcló de nuevo 10 s con 1000 rpm. A continuación se añadió el isocianato (T 80) y se agitó de nuevo con 2500 rpm durante 7 s. La mezcla se cargó entonces en un molde abierto superiormente de tamaño 30 cm x 30 cm x 30 cm. Durante el espumado se midió a continuación la altura de ascenso por medio de una medición de altura ultrasónica. El tiempo de ascenso designa el tiempo que transcurre hasta que la espuma ha alcanzado su altura de ascenso máxima. El descenso denomina el hundimiento de la superficie de espuma tras la descarga de la espuma blanda en caliente de poliuretano. En este caso se mide el descenso 3 min después de la descarga. Se midió la densidad según las 25 normas DIN EN ISO 845 y DIN EN ISO 823. Se recontó el número de células por medio de una lupa con escala en tres puntos, y se promediaron los valores. Se midió la dureza de recalcado según la norma DIN EN ISO 3386-1 y se

calculó el factor SAG a partir del cociente de dureza de recalcado en un 65 % de recalcado y un 25 % de recalcado de la espuma. Por consiguiente, el factor SAG es una medida de la elasticidad de la espuma.

5 La tabla 8 muestra los resultados del espumado de espuma blanda en caliente de poliuretano. Se indican el estabilizador empleado, el tiempo de ascenso (SZ) en segundos, la altura de espuma (SH) en cm, el descenso (RF) en cm, la densidad aparente (RG) en kg/m<sup>3</sup> y el número de células (ZZ) en células/cm y el factor SAG (SAG-F).

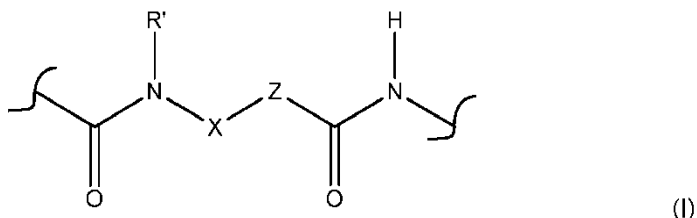
Tabla 8: resultados de espumado de espuma blanda en caliente de poliuretano.

Ej.	Estabilizador	SZ/s	SH/c m	RF/c m	RG/ (kg/m <sup>3</sup> )	ZZ/ cm <sup>-1</sup>	SAG-F
4d1	3p	87	35	0,5	17,0	6	2,3
4d2	3q	87	35,2	0,4	16,9	6	2,2
4d3	3r	87	35,3	0,6	16,8	6	2,2
4d5	3s	87	35,5	0,8	17,0	6	2,3
4d6	3t	85	32,5	0,5	17,0	6	2,1
4d7	3u	86	35,7	0,4	17,0	6	2,2
4d8	3V7	86	35,2	0,4	17,2	6	2,4

Los resultados muestran que las composiciones según la invención son apropiadas para la producción de espuma blanda en caliente, y no produjeron ningún tipo de inconveniente en las propiedades físicas de las espumas.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composición apropiada para la producción de espumas de poliuretano, que presenta al menos un componente de polioliol, siendo polioliol apropiados todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, un catalizador, que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente un agente propulsor, en caso dado otros aditivos, y en caso dado un componente de isocianato, caracterizado por que la composición presenta adicionalmente un compuesto que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I),



con R', igual o diferente, H o un resto orgánico,

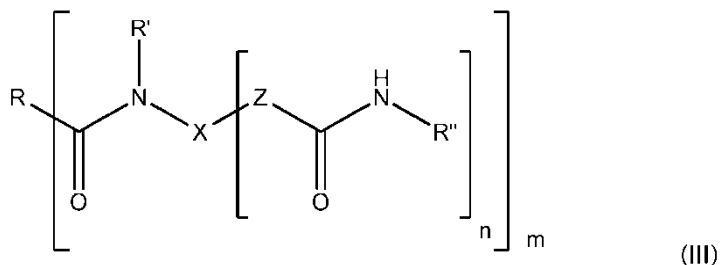
X, igual o diferente, un resto orgánico con al menos dos átomos de carbono,

- 10 Z, igual o diferente, O o NR''', con R''' = H o alquilo,

ascendiendo la proporción de compuestos que contienen al menos un elemento estructural de la Fórmula (I), referido a 100 partes en masa de componentes de polioliol, de 0,1 a 10 partes en masa,

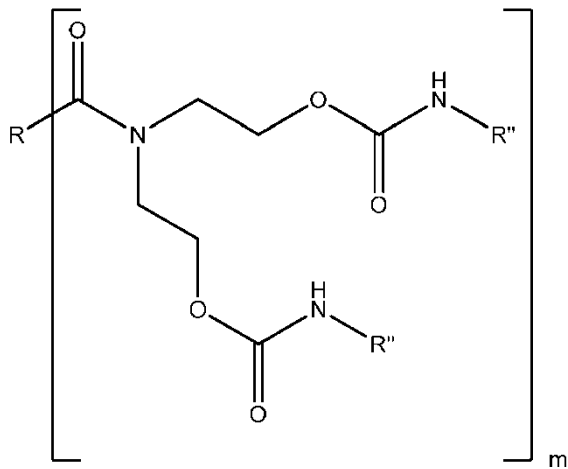
y produciéndose los compuestos, que contienen al menos un elemento estructural de la Fórmula (I), mediante reacción de alcanolamidas de ácido graso o amidoaminas de ácidos grasos con isocianatos.

- 15 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta como compuesto, que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I), un compuesto de la Fórmula (III)



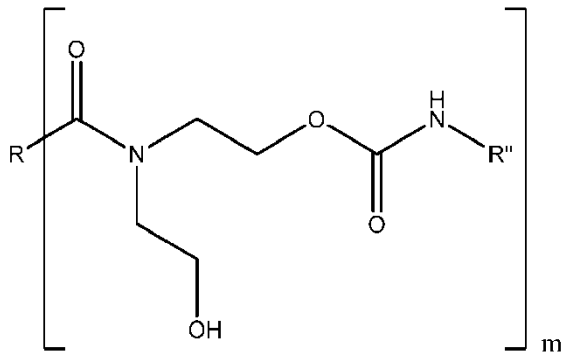
- 20 con X, Z y R' como se definen en la reivindicación 1 y R'', igual o diferente, resto orgánico, preferentemente resto hidrocarburo, n = 1 a 5, m = 1 y R igual a resto orgánico.

3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que presenta como compuesto, que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (I), un compuesto de la Fórmula (IV)



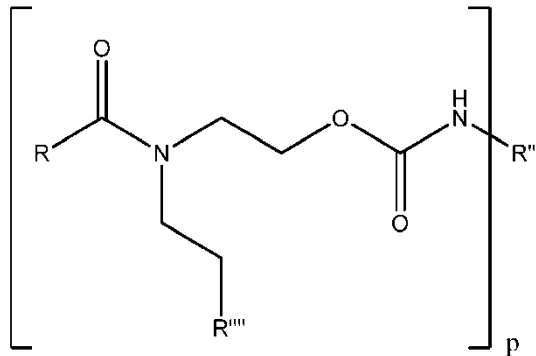
(IV)

o de la Fórmula (IVa)



(IVa)

5 o de la Fórmula (IVb)



(IVb)

con m, R y R'' como se definen en la reivindicación 2 y R''' = -OH o -OC(O)-NH-R'' y p = 1 a 10.

10 4.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la composición contiene uno o varios compuestos de silicio, seleccionados a partir de los polisiloxanos, polisiloxanos organomodificados, polisiloxanos modificados con poliéter y copolímeros de poliéter-polisiloxano.

5.- Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que la proporción másica de compuestos de silicio respecto a compuestos, que contienen al menos un elemento estructural de la fórmula (I), asciende de 0,01 a 1 a 1 a 0,01.

15 6.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición presenta de 0,05 a 10 partes en masa de compuestos de silicio por 100 partes en masa de componentes de polioli.



- 7.- Procedimiento para la producción de materiales celulares de poliisocianurato (espumas de poliuretano) mediante reacción de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.- Espumas de poliuretano que contienen al menos un compuesto que presenta al menos un elemento estructural de la fórmula (I), como se define en la reivindicación 1.
- 5 9.- Espumas de poliuretano según la reivindicación 8, obtenibles mediante un procedimiento según la reivindicación 7.
- 10.- Empleo de espumas de poliuretano según la reivindicación 8 o 9 como o para la producción de materiales aislantes, preferentemente placas aislantes, neveras, espumas aislantes, asientos de vehículos, en especial asientos de coches, techos, colchones, espumas filtrantes, espumas de envasado o espumas de pulverización.
- 10 11.- Instalación refrigerante que presenta como material aislante una espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 8 y 9.