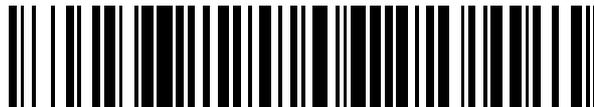


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 855**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/EP2014/078183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015 WO15101497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14823971 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3090014**

54 Título: **Composición adecuada para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato**

30 Prioridad:

30.12.2013 US 201361921921 P

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

09.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIENDORF, JÖRG;
GEILING III, RAYMOND M;
EILBRACHT, CHRISTIAN y
FERENZ, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 726 855 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 adecuada para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato

5 El objeto de la presente invención es una composición, que es adecuada para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato, que contiene al menos un componente de isocianato, al menos un componente reactivo con isocianato, que es preferiblemente un componente de polioliol, al menos un estabilizador de espuma, al menos un catalizador de uretano y/o de isocianurato, opcionalmente agua y/o agente expansor, y
10 opcionalmente al menos un agente ignífugo y/o aditivos adicionales, que se caracteriza porque como estabilizadores de espuma presenta al menos dos clases diferentes 1 y 2 de polietersiloxanos, y el uso de esta composición para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, preferiblemente plásticos celulares duros.

15 En la producción de plásticos celulares duros de poliuretano y de poliisocianurato se utilizan aditivos que estabilizan las células, que deben encargarse de una estructura de espuma de células pequeñas, uniforme y con pocas alteraciones y con ello influir positivamente de manera esencial en las propiedades de uso, especialmente la capacidad de aislamiento térmico del plástico celular duro. Especialmente eficaces son los tensioactivos a base de siloxanos modificados con poliéter, que por tanto representan el tipo preferido de estabilizadores de espuma. En diferentes publicaciones se han publicado ya tales estabilizadores de espuma para aplicaciones de espuma dura.

20 El documento EP 0 570 174 B1 describe un polietersiloxano de estructura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, cuyos restos R están compuestos por un poli(óxido de etileno) unido al siloxano a través de un enlace SiC, que en el otro extremo de cadena está ocupado de manera terminal por un grupo acilo C₁-C₆. Este estabilizador de espuma es adecuado para la producción de espumas duras de poliuretano
25 usando agentes expansores orgánicos, en particular clorofluorocarbonos tal como CFC-11.

La siguiente generación de agentes expansores de clorofluorocarbono son los denominados hidroclorofluorocarbono, tal como, por ejemplo, HCFC-123. En el uso de estos agentes expansores para la
30 producción de espuma dura de poliuretano son adecuados, según el documento EP 0 533 202 A1, polietersiloxanos de tipo estructural $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Los restos R están compuestos en este caso por poli(óxidos de alquileo) unidos a SiC, que se componen de óxido de propileno y óxido de etileno y pueden presentar en el extremo de cadena una función hidroxilo, metoxilo o aciloxilo. A este respecto, el porcentaje mínimo de óxido de etileno en el poliéter asciende al 25 por ciento en masa.

35 El documento EP 0 877 045 B1 describe para este procedimiento de producción estructuras análogas, que destacan con respecto a los estabilizadores de espuma mencionados en primer lugar debido a un peso molecular comparativamente mayor y debido a la combinación de dos sustituyentes de poliéter en la cadena de siloxano.

40 Desarrollos recientes en la producción de espumas duras de poliuretano consisten en prescindir totalmente de hidrocarburos halogenados como agentes expansores y utilizar, en lugar de estos, hidrocarburos tal como pentano. Así, el documento EP 1 544 235 describe la producción de espumas duras de poliuretano usando agentes expansores hidrocarbonados y polietersiloxanos de la estructura ya conocida $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ con una longitud de cadena mínima del siloxano de 60 unidades monoméricas y diferentes sustituyentes de poliéter R, cuyo peso molar de mezcla asciende a de 450 a 1000 g/mol y
45 cuyo porcentaje de óxido de etileno se encuentra a del 70 al 100% en moles.

El uso de estabilizadores de espuma mejora, tal como ya se ha descrito, las propiedades de uso de las espumas de poliuretano, por ejemplo, el rendimiento de aislamiento y las propiedades superficiales. Sin embargo, además también sería deseable una mejora de las propiedades de procesamiento. En el caso de usar aparatos para la
50 aplicación de la mezcla de reacción (máquinas de espumación de bajo o alta presión), la boquilla de descarga puede obstruirse mediante una acumulación de mezcla de reacción que reacciona, sobre todo en el caso de aplicaciones continuas y en el caso de la aplicación como espuma de pulverización. Esto puede esperarse, sobre todo, en sistemas altamente catalizados o altamente reactivos, que presentan una alta velocidad de reacción. Esto puede conducir a un rendimiento de descarga reducido u obstruir completamente la abertura de descarga. De esto resultan
55 a su vez tiempos de parada e intervalos de mantenimiento y de limpieza cortos.

Por tanto, existía el objetivo de proporcionar estabilizadores de espuma, que posibiliten la producción y el procesamiento de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, sin presentar una o varias de las desventajas conocidas del estado de la técnica, como, por ejemplo, la obstrucción de las aberturas de descarga del
60 aparato de procesamiento, y que a este respecto preferiblemente no influyan negativamente en las propiedades de la espuma.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que las composiciones, que presentan dos clases diferentes de polietersiloxanos, tal como se describe a continuación y en las reivindicaciones, alcanzan el objetivo mencionado
65 anteriormente.

Por tanto, son objeto de la presente invención composiciones, que son adecuadas para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato, que contienen al menos un componente de isocianato, al menos un componente reactivo con isocianato, al menos un estabilizador de espuma, al menos un catalizador de uretano y/o de isocianurato, opcionalmente agua y/o agente expansor, y opcionalmente al menos un agente ignífugo y/o aditivos adicionales, que se caracterizan porque presentan como estabilizadores de espuma al menos dos clases diferentes 1 y 2 de polietersiloxanos, tal como se define a continuación y en las reivindicaciones.

Es igualmente objeto de la presente invención el uso de estas composiciones para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, preferiblemente plásticos celulares duros.

Además es objeto de la presente invención el uso de plásticos celulares duros según la invención como o para la producción de placas aislantes, agentes de aislamiento y en forma de elementos compuestos de metal como elemento de construcción para la construcción de edificios, cámaras frigoríficas, contenedores y camiones frigoríficos así como un aparato de enfriamiento, que como material de aislamiento presenta un plástico celular duro de poliuretano o de poliisocianurato según la invención, así como el uso como material de aislamiento y de relleno en forma de espuma de pulverización, que se aplica o se introduce directamente en la superficie que debe aislarse o llenarse o en cavidades correspondientes.

Las composiciones según la invención que contienen una combinación de polietersiloxanos posibilitan un procesamiento, al reducir y/o ralentizar la obstrucción de la abertura de descarga de aplicadores de espuma o máquinas de procesamiento (por ejemplo, aberturas de descarga de máquinas de baja y alta presión, aparatos de inyección, aparatos de pulverización, boquillas). Por consiguiente, la utilización de las composiciones según la invención posibilita mayores tiempos de funcionamiento de la máquina o intervalos de limpieza más prolongados.

Además, la composición según la invención muestra un comportamiento de fluidez bueno o mejorado de la masa de reacción que debe espumarse, con lo que se facilita el flujo al interior de espacios huecos, huecos, irregularidades de las superficies que deben tratarse y cavidades adicionales, así como el flujo alrededor de obstáculos.

Las composiciones según la invención presentan además la ventaja de que, además del comportamiento de fluidez mejorado, también se consiguen otras propiedades de uso ventajosas de espumas, tal como, por ejemplo, una buena calidad superficial, una distribución de espuma homogénea y un buen rendimiento de aislamiento.

Las espumas de poliuretano o de poliisocianurato producidas a partir de composiciones según la invención o usando las mismas, en particular las espumas duras, tienen además la ventaja de que presentan una buena celularidad fina y con ello buenas propiedades de aislamiento y al mismo tiempo presentan pocos defectos de espuma.

La presente invención se describirá a continuación a modo de ejemplo, sin pretender que la invención se limite a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos no solo deben comprender los intervalos o los grupos de compuestos correspondientes, que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que pueden obtenerse mediante la extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos.

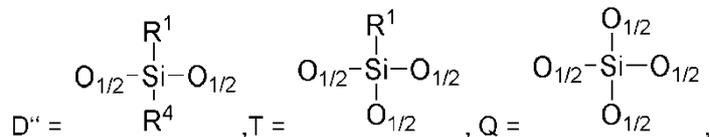
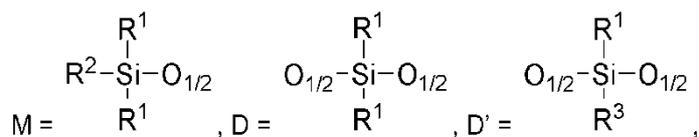
Cuando en lo sucesivo se indiquen valores medios, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de la media numérica. Si no se indica lo contrario, las mediciones se han realizado a 20°C y presión normal.

Los compuestos de siloxano pueden identificarse cómodamente mediante un sistema abreviado de nomenclatura comprimido, tal como lo conoce el experto en la técnica como nomenclatura "MDTQ". Según este sistema, el siloxano se describe según la presencia de las diferentes unidades monoméricas de siloxano, que constituyen la silicona. Los significados de las abreviaturas individuales en el presente documento se explicarán más detalladamente en la presente descripción.

Las composiciones según la invención, que son adecuadas para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato, que contienen al menos un componente de isocianato, al menos un componente reactivo con isocianato, preferiblemente componente de polioli, al menos un estabilizador de espuma, al menos un catalizador de uretano y/o de isocianurato (es decir un catalizador que cataliza la reacción de uretano y/o la de isocianurato), opcionalmente agua y/u opcionalmente agente expansor, y opcionalmente al menos un agente ignífugo y/u opcionalmente aditivos adicionales, se caracterizan porque las composiciones presentan como estabilizadores de espuma al menos dos clases diferentes de polietersiloxanos, cumpliendo una clase de polietersiloxanos, a continuación clase de polietersiloxanos 1, la fórmula (I)



siendo



5 R^1 = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes con de 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo, propilo y fenilo, en particular preferiblemente metilo,

R^2 = independientemente entre sí R^1 , R^3 o R^4 ,

10 R^3 = independientemente entre sí restos poliéter iguales o diferentes de fórmula general (II),



15 R^4 = independientemente entre sí restos iguales o diferentes de fórmula (IIIa) o fórmula (IIIb) general,



20 R^5 = restos hidrocarburo divalentes iguales o diferentes con de 1 a 16 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, preferiblemente un resto de fórmula general (IV)



25 siendo j = de 1 a 8, preferiblemente 3,

R^6 y R^7 = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes con de 1 a 16, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, o H, de manera especialmente preferible metilo, etilo, fenilo o H,

30 R^8 = independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes con de 1 a 16 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por funciones uretano, $-C(O)NH-$, funciones carbonilo o $-C(O)O-$, o H, preferiblemente metilo, $-C(O)Me$ o H,

35 R^9 = resto orgánico divalente (bivalente), preferiblemente con de 2 a 20 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por una o varias funciones oxígeno o funciones de fórmula $-[SiR^{12}O]_k-SiR^{12}-$ siendo k = de 1 a 10 y dado el caso presentar funciones OH, de manera especialmente preferible restos orgánicos divalentes con de 6 a 16 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por una o varias funciones oxígeno y dado el caso presentar funciones OH,

40 a = de 2 a 32, preferiblemente de 2 a 15, en particular preferiblemente 2,

b = de 2 a 247, preferiblemente de 3 a 150, en particular preferiblemente de 4 a 80,

45 c = de 0,5 a 35, preferiblemente de 1 a 22, en particular preferiblemente de 1,5 a 12,

d = de 0 a 6, preferiblemente de 0 a 4, en particular preferiblemente 0,

ES 2 726 855 T3

- e = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- f = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- 5 con la condición de que $N = a + b + c + d + e + f =$ de 5 a 250, preferiblemente = de 5 a 160, en particular preferiblemente = de 8 a 80,
- g = de 4 a 25,
- 10 h = de 0 a 10,
- i = 0,
- 15 siendo aplicable para los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 que al menos está presente un resto R^3 , cuyo peso molar está formado en al menos el 90% en masa por unidades $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]-}$,
- y cumpliendo una clase de polietersiloxanos, a continuación clase de polietersiloxanos 2, la fórmula (I), tal como se define para la clase de polietersiloxanos 1, con la condición de que en la clase de polietersiloxanos 2
- 20 a = de 2 a 32, preferiblemente de 2 a 15, en particular preferiblemente 2,
- b = de 2 a 297, preferiblemente de 3 a 190, en particular preferiblemente de 4 a 110,
- c = de 0,3 a 30, preferiblemente de 0,9 a 20, en particular preferiblemente de 1,2 a 10,
- 25 d = de 0 a 6, preferiblemente de 0 a 4, en particular preferiblemente de 0,1 a 3,
- e = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- 30 f = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- con la condición de que $N = a + b + c + d + e + f =$ de 5 a 300, preferiblemente = de 8 a 200, en particular preferiblemente = de 10 a 120,
- 35 g = de 5 a 30,
- h = de 3 a 20 y
- i = 0,
- 40 y siendo aplicable para los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 que al menos está presente un resto R^3 , cuyo peso molar está formado en como máximo el 50% en masa por unidades $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]-}$.
- 45 Los polietersiloxanos de fórmulas (I) son (co)polímeros, que de manera condicionada por la producción son en la mayoría de los casos compuestos polidispersos, de modo que los índices usados para su descripción tienen que entenderse como valores medios (media numérica).
- Según la invención, como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 están presentes aquellos, en los que en los restos presentes R^3 son más del 70% en moles y preferiblemente el 100% en moles de los restos R^8 son H.
- 50 Como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 están presentes en la composición según la invención aquellos, en los que en los restos presentes R^3 son menos del 30% en moles y preferiblemente menos del 10% en moles de los restos R^8 son H.
- 55 Con ello, composiciones según la invención son aquellas, en las que como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 están presentes aquellos, en los que en los restos presentes R^3 son más del 70% en moles y preferiblemente el 100% en moles de los restos R^8 son H, y en los que como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 están presentes aquellos, en los que en los restos presentes R^3 son menos del 30% en moles y preferiblemente menos del 10% en moles de los restos R^8 son H.
- 60 Los parámetros de los polietersiloxanos pueden determinarse según procedimientos conocidos para el experto en la técnica. Para ello sirve, por ejemplo, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (espectroscopía de RMN). Para detalles con respecto a la realización del análisis y de la evaluación se remite a la publicación EP 2465892A1 ($^1\text{H-RMN}$), el capítulo "Silicones in Industrial Applications" en "Inorganic Polymers" de Nova Science Publisher, 2007 (ISBN: 1-60021-656-0) y "Frank Uhlig, Heinrich Chr. Marsmann: ^{29}Si NMR - Some Practical Aspects" en el catálogo "Silicon compounds: Silanes and Silicones" de la empresa Gelest, Inc. ($^{29}\text{Si-RMN}$).
- 65

Los polietersiloxanos presentes o utilizados en la composición según la invención pueden obtenerse en principio según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la producción de polietersiloxanos. La síntesis de los polietersiloxanos según la invención tiene lugar preferiblemente mediante una conversión catalizada con platino de siloxanos Si-H-funcionales con poliéteres insaturados terminales; una descripción detallada se encuentra en el documento EP 1 520 870.

En el documento EP 0 493 836 se expone la producción de siloxanos modificados con poliéter, que se usan en espumas blandas. Ejemplos adicionales para la producción de siloxanos correspondientes se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.147.847 y US 4.855.379.

Los precursores utilizados en esta denominada reacción de hidrosilación son accesibles a su vez con ayuda de procedimientos químicos establecidos: los siloxanos Si-H-funcionales pueden obtenerse mediante la conversión de siloxanos libres de función SiH, preferiblemente, por ejemplo, hexametildisiloxano y decametilciclopentasiloxano, con siloxanos Si-H-funcionales, preferiblemente polimetilhidrogenosiloxanos lineales, tal como, por ejemplo, HMS-993 de la empresa Gelest Inc., y opcionalmente α,ω -dihidrogenopolidimetilsiloxanos lineales, tal como, por ejemplo, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, en una reacción de equilibrio catalizada por ácido. A este respecto, la estructura media del producto se determina a través de la relación de las materias primas utilizadas.

Los poliéteres insaturados terminales pueden obtenerse mediante la conversión de alcoholes iniciales insaturados terminales, tal como preferiblemente alcohol alílico, con los más diversos óxidos de alquileo, preferiblemente bajo catálisis alcalina con, por ejemplo, hidróxidos alcalinos o catálisis de cianuro metálico doble (catálisis DMC). A este respecto, la secuencia de los poliéteres obtenidos se controla a través de la dosificación de los óxidos de alquileo. Pueden obtenerse estructuras de bloque porque en primer lugar se añade óxido de alquileo A al alcohol inicial y tras alcanzar una conversión completa se dosifica y se añade el óxido de alquileo B. Pueden obtenerse secuencias estadísticas porque los óxidos de alquileo A y B se utilizan en mezcla. Si se constituye la secuencia y masa molar deseadas, los poliéteres pueden someterse dado el caso o bien directamente a un procesamiento acuoso, obteniéndose productos con una función OH terminal, o bien opcionalmente someterse a una etapa de reacción adicional para la ocupación de extremos, por ejemplo, mediante la conversión con cloruro de metilo con la formación de un grupo terminal metil éter según Williamson. Así, por ejemplo, en el documento EP 1 360 223 y los documentos citados en el mismo se describe la producción de poliéteres olefínicos con y sin derivatización de la funcionalidad OH.

Pueden usarse los más diversos óxidos de alquileo para la producción de los restos poliéter, se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno, opcionalmente óxido de butileno y opcionalmente óxido de estireno. La secuencia de los diferentes elementos constructivos de óxido de alquileo puede seleccionarse aleatoriamente, es decir puede obtenerse o bien mediante la incorporación estadística, o bien obtenerse mediante una estructura de bloques dirigida. En particular, en restos poliéter OH-funcionales puede ser ventajoso que se consiga una estructura de dibloque, generándose en primer lugar un bloque de óxido de etileno puro y a continuación el bloque de extremo terminal, en el que se utiliza de manera terminal un óxido de alquileo distinto de óxido de etileno.

El porcentaje en masa de polietersiloxanos de las clases de polietersiloxanos 1 y 2 (es decir, el porcentaje en masa de la suma de los polietersiloxanos de las dos clases de polietersiloxanos) asciende en la composición según la invención con respecto a 100 partes en masa de componente reactivo con isocianato, preferiblemente componente de polioliol, (pphp) a preferiblemente desde 0,05 hasta 10 pphp, preferiblemente de 0,1 a 5 pphp y de manera especialmente preferible de 0,1 a 3 pphp.

Básicamente, la relación en masa de polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 con respecto a polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 en la composición según la invención asciende a desde 0,1 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 0,1, preferiblemente desde 0,2 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 0,2 y de manera especialmente preferible de 0,5 con respecto a 1 a 1 con respecto a 0,5.

Puede resultar ventajoso que la composición según la invención presente más del 50% en peso, preferiblemente más del 90% en peso de polietersiloxanos en cada caso con respecto a la suma total de los polietersiloxanos contenidos en la composición, que cumplen la fórmula (I), tal como se define para las clases de polietersiloxanos 1 y 2. De manera especialmente ventajosa, en la composición según la invención están contenidos exclusivamente aquellos polietersiloxanos, que están comprendidos por las definiciones de las clases de polietersiloxanos 1 o 2.

Como componente de isocianato, la composición según la invención puede presentar todos los compuestos de isocianato adecuados para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato. Preferiblemente, la composición según la invención presenta uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato, 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 adecuada la mezcla conocida como "MDI polimérico" ("MDI bruto") de MDI y análogos condensados superiores con una funcionalidad media de desde 2 hasta 4, así como los diferentes isómeros del TDI en forma pura o como mezcla de isómeros.

- 5 Como componente reactivo con isocianato pueden utilizarse todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, así como sus preparaciones. Preferiblemente, como componente reactivo con isocianato se utiliza un componente de polioli. Polioles preferidos son todos los polioles usados habitualmente para la producción de plásticos celulares de poliuretano, tales como, por ejemplo, poliéter polioles y poliéster polioles. Los poliéter polioles pueden obtenerse mediante la reacción de amina o alcoholes polivalentes con óxidos de alquileo. Los poliéster polioles se basan preferiblemente en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (que pueden ser o bien alifáticos, por ejemplo, ácido adípico, o bien aromáticos, por ejemplo, ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polivalentes (tal como, por ejemplo, glicoles).
- 10 Una relación adecuada de isocianato y polioli, expresada como índice de la formulación, es decir como relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato (por ejemplo, grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se encuentra en el intervalo de desde 10 hasta 1000, preferiblemente de 80 a 350.
- 15 Como catalizadores de uretano y/o de isocianurato, la composición según la invención presenta preferiblemente uno o varios catalizadores para las reacciones isocianato-polioli y/o isocianato-agua y/o la di- o trimerización del isocianato. Ejemplos típicos son las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil) éter, compuestos de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño o 2-etilhexanoato de estaño-II, compuestos de bismuto tal como 2-etilhexanoato de bismuto, compuestos de cinc y sales de potasio tales como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio.
- 20 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 15 pphp (= partes en masa con respecto a 100 partes en masa de polioli).
- 25 Contenidos en agua adecuados en el sentido de esta invención dependen de si además del agua se utilizan todavía uno o varios agentes expansores o no. En el caso de espumas meramente a base de agua, los valores se encuentran preferiblemente a de 1 a 20 pphp, si se utilizan adicionalmente otros agentes expansores, se reduce la cantidad utilizada hasta preferiblemente de 0 a 5 pphp.
- 30 Si en la composición según la invención están presentes agentes expansores adicionales, estos pueden ser agentes expansores físicos o químicos. Preferiblemente, la composición presenta agentes expansores físicos. Agentes expansores físicos adecuados en el sentido de esta invención son gases, por ejemplo, CO₂ fluidificado y líquidos fácilmente volátiles, por ejemplo, hidrocarburos con de 3 a 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, fluorohidrocarburos, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, clorofluorohidrocarburos, preferiblemente HCFC 141b, hidrocarburos insaturados completa o parcialmente halogenados, compuestos que contienen oxígeno tales como formiato de metilo y dimetoximetano, o clorohidrocarburos, preferiblemente 1,2-dicloroetano.
- 35 Además o en lugar de agua y dado el caso agentes expansores físicos también pueden utilizarse otros agentes expansores químicos, que reaccionan con isocianatos con desprendimiento de gas, tal como, por ejemplo, ácido fórmico, que se utiliza habitualmente en cantidades de hasta 5 pphp en combinación con agua o en lugar de agua.
- 40 Como agente ignífugante, la composición según la invención puede presentar todos los agentes ignífugantes conocidos y adecuados para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato. Agentes ignífugantes adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente compuestos de fósforo orgánicos líquidos, tales como fosfatos orgánicos libres 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 sólidos tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Por lo demás, como agentes ignífugantes son adecuados los compuestos halogenados, por ejemplo, polioles halogenados, así como sólidos, tales como grafito expandido y melamina.
- 45 Las composiciones según la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la combinación de dos o más componentes que se encuentran separados, siendo uno de los componentes el componente reactivo con isocianato y siendo otro componente el componente de isocianato, utilizándose el componente reactivo con isocianato como mezcla, que contiene todos los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1.
- 50 Preferiblemente, el componente reactivo con isocianato se utiliza como mezcla, que contiene todos los polietersiloxanos de las clases de polietersiloxanos 1 y 2.
- 55 En otra forma de realización puede resultar ventajoso que el componente reactivo con isocianato se utilice como mezcla, que contiene todos los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1, y el componente de isocianato se utilice igualmente como mezcla, que contiene todos los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2.
- 60
- 65

Las composiciones según la invención pueden usarse para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, preferiblemente plásticos celulares duros. En particular, las composiciones según la invención se usan para la producción de moldes de plástico celular de poliuretano o de poliisocianurato, que presentan cavidades y/o destalonamientos. Las composiciones según la invención se usan de manera especialmente preferible en aquellos procedimientos de producción, en los que se utiliza un aparato de espuma de pulverización o un cabezal de mezclado.

El procedimiento según la invención para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato, se caracteriza porque se convierte una composición según la invención tal como se describió anteriormente. Una exposición de resumen del estado de la técnica, de las materias primas usadas y de los procedimientos útiles se encuentra en Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", tomo E20, Thieme Verlag, Stuttgart 1987,(3), páginas de 1561 a 1757 y en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" vol. A21, VCH, Weinheim, 4ª edición 1992, págs. 665 a 715. Con la composición según la invención o con el procedimiento según la invención pueden producirse plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, en particular plásticos celulares duros.

Una composición preferida, en particular una formulación de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato en el sentido de esta invención daría como resultado espumas duras de poliuretano o de poliisocianurato con un peso volumétrico de desde 5 hasta 200 kg/m³, preferiblemente desde 5 hasta 80 kg/m³ y tendría la siguiente composición principal:

Tabla 1: Formulación de espuma dura típica

Componente	Porcentaje en peso
Poliol	el 100
Catalizador(es)	del 0,05 al 15
Combinación de polietersiloxanos hidrófilos de fórmula (I) y polietersiloxanos hidrófobos de fórmula (I)	del 0,1 al 5
Agua	del 0 al 20
Agente expansor	del 0 al 40
Agente ignifugante	del 0 al 50
Índice de isocianato: de 80 a 350	

Dado que la composición según la invención, aparte de pocas excepciones, antes de su conversión está dividida en dos componentes, tienen que mezclarse entre sí los componentes para su conversión. Esto puede tener lugar según todos los procedimientos familiares para el experto en la técnica, por ejemplo, en un procedimiento de mezclado manual o preferiblemente con ayuda de máquinas de espumación de baja o alta presión o mediante pistolas de pulverización o de inyección. A este respecto, pueden utilizarse procedimientos discontinuos, por ejemplo, para la producción de espumas de moldeo y paneles, o preferiblemente procedimientos continuos, por ejemplo, en el caso de placas aislantes y elementos compuestos de metal (en el denominado procedimiento de doble banda), en el caso de bloques o en el caso de procedimientos de pulverización.

Mediante el uso (conversión) de las composiciones según la invención pueden obtenerse plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato según la invención, preferiblemente plásticos celulares duros. Preferiblemente, los plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato según la invención contienen de 0,05 a 10 partes en masa, preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa y de manera especialmente preferible desde 0,1 hasta 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de componente de poliol de polietersiloxanos de las clases de polietersiloxanos 1 y 2 en forma unida y/o no unida.

Los plásticos celulares duros según la invención pueden usarse, por ejemplo, como o para la producción de placas aislantes, agentes de aislamiento, material de relleno, elementos compuestos de metal, elemento de construcción, preferiblemente para la construcción de edificios, cámaras frigoríficas, contenedores y camiones frigoríficos o aparatos de enfriamiento. Preferiblemente, el plástico celular duro se encuentra en forma de espuma de pulverización, que se aplica o se introduce directamente en la superficie que debe aislarse o llenarse o en cavidades correspondientes. De esta manera son accesibles aparatos de enfriamiento, tal como, por ejemplo, frigoríficos o neveras, y componentes aislados, que se caracterizan porque como material de aislamiento presentan un plástico celular duro de poliuretano o de poliisocianurato según la invención.

A continuación se describirán algunas aplicaciones especialmente preferidas, sin que se pretenda limitar el objeto de la invención a estas.

En una forma de realización preferida de la presente invención se utilizan las composiciones según la invención en forma de espuma de pulverización (espuma *in situ*, espuma inyectable) para el aislamiento de fachadas, paredes, techos y otras construcciones. A este respecto, la espuma de poliuretano o de poliisocianurato se genera directamente en el sitio de utilización. La mezcla espumante se aplica por regla general mediante pulverización, preferiblemente con una máquina de alta presión, mezclándose los componentes a presión y preferiblemente a temperatura elevada antes de su descarga desde la pistola de pulverización a su cabezal de mezclado y haciéndose así reaccionar. Es decir, la composición según la invención se produce mediante el mezclado de los componentes en el cabezal de mezclado o la boquilla de mezclado o de pulverización. La masa de reacción (composición según la invención) se pulveriza preferiblemente sin suministro de aire adicional. Las máquinas pueden ser portátiles y estar equipadas con tubos flexibles de transporte, que garantizan una movilidad suficiente. La máquina y los tubos flexibles están equipados o revestidos preferiblemente con un dispositivo de mantenimiento de temperatura. La pistola de pulverización con el cabezal de mezclado integrado permite cualquier interrupción de la operación de pulverización. La mezcla de reacción que alcanza la superficie que debe aislarse se espuma muy rápidamente debido a un tiempo de reacción ajustado correspondientemente, de modo que con un breve retardo se forma una capa de espuma aislante. Debido a la rápida reacción, la mezcla tampoco cae de superficies verticales o superficies boca abajo.

Mediante el procedimiento de pulverización pueden generarse capas de aislamiento con pocos centímetros de grosor. En caso necesario, para espumar, por ejemplo, cavidades mayores, llenar huecos u obtener capas de aislamiento más gruesas, pueden recubrirse las capas obtenidas una o varias veces.

La aplicación de las composiciones según la invención o las combinaciones según la invención de polietersiloxanos facilita la aplicación de la espuma de pulverización, al reducir o ralentizar la obstrucción de la pistola de pulverización o de su abertura y posibilitar así una pulverización más larga o más frecuente, antes de que tenga que limpiarse la abertura de salida. Además se mejora la fluidez de la masa espumante a huecos y espacios huecos.

En una forma de realización preferida adicional, las composiciones según la invención o las combinaciones según la invención de polietersiloxanos se usan en la producción continua de paneles metálicos a base de poliuretano o de poliisocianurato. A este respecto, en un laminador de doble banda a velocidades de banda de como máximo 25 m/min se aplica a través de un cabezal de mezclado que se desplaza transversalmente la mezcla espumante sobre la capa metálica inferior. A este respecto, preferiblemente las capas de cobertura de metal están perfiladas. En el laminador, la mezcla ascendente alcanza entonces la capa de cobertura superior con lo que se genera un panel metálico formado de manera continua, que se corta en el extremo de salida del laminador a la longitud deseada.

A este respecto, la mezcla espumante tiene que cubrir completamente las capas de cobertura a menudo perfiladas y llenar completamente el espacio entre las capas de cobertura. En la mayoría de los casos se dosifica aquí la mezcla espumante desde un cabezal de mezclado, en el que puede encontrarse un denominado arpa de vertido. Con un arpa de vertido se descarga la mezcla desde varias aberturas a lo largo de la dirección de la banda. Para obtener una distribución de espuma uniforme a través de la anchura del panel, se mueve el cabezal de mezclado transversalmente por la anchura del panel. A este respecto, las composiciones según la invención tienen la ventaja que muestran o garantizan una fluidez mejorada de la mezcla de reacción líquida sobre la capa metálica inferior.

En una forma de realización preferida adicional, las composiciones según la invención o las combinaciones según la invención de polietersiloxanos se usan en la producción continua de paneles a base de poliuretano o de poliisocianurato con capas de cobertura flexibles. A este respecto, la mezcla de reacción que debe espumarse se aplica sobre la capa de cobertura inferior preferiblemente en un laminador de doble banda a velocidades de banda de hasta 80 m/min a través de uno o varios cabezales de mezclado. En el laminador, la mezcla ascendente alcanza entonces la capa de cobertura superior, con lo que se produce un panel formado de manera continua, que se corta en el extremo de salida del laminador a la longitud deseada. En vista de las altas velocidades de banda posibles tiene que descargarse una gran cantidad de la masa de reacción que debe espumarse por unidad de tiempo desde los cabezales de mezclado. Al mismo tiempo puede ser necesario que los tiempos de reacción de la masa de reacción sean muy reducidos, para posibilitar una espumación rápida, es decir los sistemas están muy catalizados o son muy reactivos. A este respecto, las composiciones según la invención o combinaciones de polietersiloxanos muestran ventajas, dado que se reduce y/o retarda una obstrucción de las aberturas de descarga de los cabezales de mezclado. Esto puede conducir a intervalos de mantenimiento y de limpieza más prolongados y a menos tiempos de parada y/o mayores velocidades de banda.

A este respecto pueden utilizarse un gran número de diferentes capas de cobertura, tal como, por ejemplo, papel, aluminio, betún, plástico, azulejos de fibra, láminas multicapa de diversos materiales, etc.

A este respecto, la mezcla espumante debido a las mayores velocidades de banda debe fluir de la manera más uniforme posible en poco tiempo, para que pueda producirse una espuma homogénea sin compactaciones ni una distribución de tamaño celular irregular. Debido a las altas cantidades de descarga, que se necesitan en este caso, a este respecto también pueden usarse instalaciones con más de un cabezal de mezclado, descargándose entonces la mezcla espumante en varias cuerdas en el laminador. Este proceso también se denomina "finger lay down". En

general, en este caso las composiciones según la invención muestran ventajas al fluir, dado que la masa de reacción fluye más rápidamente y de manera más uniforme que en el caso de usar polietersiloxanos según el estado de la técnica hasta la fecha.

5 La presente invención se explicará más detalladamente mediante las representaciones Figs. 1 a 3 sin estar limitada a las mismas. La Fig. 1 muestra una vista en planta del modelo descrito en los ejemplos de una cavidad. La Fig. 2 muestra una vista del lado longitudinal del modelo descrito en los ejemplos de una cavidad. La Fig. 3 muestra una vista del lado transversal sin la pared trasera y delantera del modelo descrito en los ejemplos de una cavidad.

10 En los ejemplos expuestos a continuación se describirá a modo de ejemplo la presente invención, sin que la invención, su alcance de aplicación resulta de toda la descripción y las reivindicaciones, deba limitarse a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

Ejemplos:

15 En los ejemplos descritos a continuación se usan las formulaciones (de espuma de pulverización) indicadas en la tabla 2, para producir una espuma con una densidad de 32 kg/m³:

Tabla 2: Formulaciones usadas en los ejemplos

	Componente	Partes en peso
Componente de polioliol	Poliol Terol 305 (Huntsman)	50 partes
	Poliol Carpol MX 425 (Carpenter)	20 partes
	T CPP	15 partes
	Dimetilaminoetanol	3 partes
	Bis-(2-dimetilaminoetil) éter	1 parte
	HFC-245fa	7 partes
	Agua	2 partes
Componente de isocianato	MDI Rubinate M (Huntsman)	100 partes

20 Para la aplicación de la espuma de pulverización se utiliza un aparato de espuma de pulverización de tipo "Graco Reactor E-20" y una pistola de pulverización "Graco Fusion AP" con una boquilla 01. La temperatura de procesamiento asciende a 43°C. La presión de procesamiento de los dos componentes asciende a aproximadamente 83 bar, lo que conduce a una presión dinámica de aproximadamente 69 bar durante la operación de pulverización.

25 La reducción de la obstrucción de la boquilla de descarga del aparato de espuma de pulverización durante la aplicación de espuma de pulverización se mide con el siguiente método:

30 La pistola de pulverización se acciona en cada caso durante dos segundos, seguido por una pausa que dura dos segundos. A este respecto, se pulveriza una placa de madera desde una distancia de 40 cm que se mantiene constante mediante un dispositivo de guiado, de tal manera que con una pasada de pulverización se obtiene una banda de espuma con una anchura de 18 cm y un grosor de 5 cm. Se continúa con esto hasta que se reconoce un signo de una obstrucción inicial, evaluándose como signo una reducción de la anchura de la descarga de pulverización (anchura de pulverización) hasta 15 cm.

35 En primer lugar se estudian muestras comparativas, determinándose el número de secuencias de pulverización y de pausa, antes de que pueda reconocerse una obstrucción. Las muestras comparativas contienen en cada caso un estabilizador de espuma individual y por consiguiente no según la invención. A continuación se determina el número de secuencias de pulverización-pausa de la misma manera con combinaciones según la invención de estabilizadores de espuma.

40 La fluidez de la mezcla espumante se mide con el siguiente método: a partir de una placa OSB como fondo y tabloncillos como paredes laterales se construye un modelo de una cavidad. La cavidad tiene las medidas internas de 40 cm (anchura) x 120 cm (longitud) x 10 cm (altura). En un lado longitudinal se perforan a una distancia regular desde la pared y entre sí tres orificios, en los que se insertan de manera ajustada tres tubos de plástico transparentes. Los tubos de plástico tienen un diámetro interno de 2,5 cm y una longitud de 30 cm, la distancia con respecto a las paredes laterales y entre sí asciende en cada caso a 30 cm. Los orificios o tubos se colocan a ras con el fondo de la cavidad. Estos tubos pretenden representar juntas dentro del espacio hueco que debe llenarse, a cuyo interior debe fluir espuma de pulverización. La cantidad de la espuma de pulverización que fluye al interior de los tubos se mide midiendo la longitud de los tubos llenados y permite obtener conclusiones sobre la fluidez de la espuma. Las Figuras Figs. 1 a 3 ilustran la estructura del modelo.

5 Para introducir la espuma de pulverización se utiliza a su vez un aparato de espuma de pulverización "Graco Reactor E-20" y una pistola de pulverización "Graco Fusion AP" con una boquilla de descarga 01. La espuma se pulveriza en una pasada individual en un grosor de 5 cm en la cavidad de tal manera que esta está llenada desde la superficie de su fondo. La cantidad de espuma que ha entrada en los tubos se determina midiendo la longitud del tubo llenado. Esto tiene lugar mediante la medición a partir de un punto de partida de los tubos en la pared externa de la construcción. A partir de los llenados en los tres tubos se determina la longitud promedio del llenado de los tres tubos.

10 Como muestras comparativas se espuman espumas con un estabilizador de espuma individual, por consiguiente no según la invención, en el espacio hueco y se mide la longitud del llenado de los tubos de plástico. A continuación se utilizan las combinaciones de polietersiloxanos según la invención que deben evaluarse y de la misma manera se determina la variación de la fluidez de la espuma. A partir de la variación observada de la longitud del trozo llenado del tubo de plástico puede calcularse la mejora de fluidez porcentual en relación con el sistema básico.

15 Los polietersiloxanos según la invención usados en los ejemplos se producen de la siguiente manera:

20 Los siloxanos Si-H-funcionales que deben utilizarse se producen tal como en el ejemplo 1 del documento EP 1439200 a partir de las materias primas de siloxano correspondientes mediante equilibrado (para la producción de siloxanos con modificación terminal tiene que usarse correspondientemente un polimetilhidrogenosiloxano con funcionalidad hidrógeno terminal como materia prima). El tipo y la cantidad de las materias primas se selecciona de tal manera que se obtenga la estructura de siloxano en cada caso deseada.

25 La producción de los alil poliéteres tiene lugar de manera análoga al método descrito en el ejemplo 1 del documento DE 19940797, usándose en este caso alcohol alílico como iniciador y de manera correspondiente óxido de etileno y óxido de propileno.

Los poliéteres iniciador con alilo utilizados se eterifican según sea necesario según el procedimiento descrito en el documento DE 102005001076 mediante la conversión con cloruro de metilo (ocupación de extremos).

30 Las reacciones de hidrosililación (conversiones de los siloxanos Si-H-funcionales con los alil poliéteres) se realizan de manera correspondiente al ejemplo 1 en el documento EP 1 520 870 y a este respecto se añade según sea necesario diviniltetrametildisiloxano o 1,7-octadieno en las cantidades correspondientes.

35 **Ejemplo 1: Reducción de la obstrucción de la boquilla de descarga de un aparato de espuma de pulverización** (ejemplo de referencia sin resto R³, cuyo peso molar está formado en como máximo el 50% en masa por unidades -[CH₂CH₂O]-)

Se utilizan los siguientes polietersiloxanos:

40 polietersiloxano A: hidrófilo con la estructura M₂D₁₁D'₃

siendo R² = R¹ = CH₃; R³ = -(CH₂)₃-O-[CH₂CH₂O]₁₂H

45 polietersiloxano B: hidrófobo con la estructura M₂D₇₀D'_{7,5}D''_{0,5}

siendo R² = R¹ = CH₃; R³ = -(CH₂)₃-O-[CH₂CH₂O]₁₉[CH₂CH(CH₃)O]₁₀Me; R⁹ = -CH₂-CH₂-[Si(CH₃)₂O]₁-Si(CH₃)₂CH₂-CH₂-

50 En una primera serie de ensayos del ejemplo 1, el polietersiloxano hidrófobo B de la combinación de polietersiloxanos se encuentra en el componente de polioli utilizado como componente reactivo con isocianato, el polietersiloxano hidrófilo A igualmente en el componente de polioli. Los resultados se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

Ej.	Porcentaje en peso de A en el componente de polioli	Porcentaje en peso de B en el componente de polioli	Número de operaciones de pulverización hasta signos de obstrucción	
1.1	1,0 partes	0 partes	10	No según la invención (patrón)
1.2	0 partes	1,0 partes	Alteraciones de la espuma	No según la invención
1.3	1,0 partes	0,5 partes	23	Según la invención
1.4	1,0 partes	1,0 partes	24	Según la

Ej.	Porcentaje en peso de A en el componente de poliol	Porcentaje en peso de B en el componente de poliol	Número de operaciones de pulverización hasta signos de obstrucción	
				invención
1.5	1,5 partes	0 partes	8	No según la invención

El ejemplo comparativo ejemplo 1.1 con 1,0 partes en peso del polietersiloxano hidrófilo A en el componente de poliol es el patrón y posibilita 10 operaciones de pulverización, antes de que se produzca una obstrucción creciente de la boquilla de descarga. Una cantidad de 1,0 partes en peso del polietersiloxano hidrófobo B en el componente de poliol (ejemplo 1.2) no puede estabilizar suficientemente la espuma de pulverización, lo que conduce a alteraciones de la espuma. Sin embargo, una combinación de 1,0 partes en peso de A y 0,5 (Ej. 1.3) o 1,0 (Ej. 1.4) partes en peso de B en el componente de poliol aumenta claramente el número de operaciones de pulverización antes de la aparición de signos de obstrucción. Por el contrario, un aumento solo de la cantidad de A hasta 1,5 partes en peso (ejemplo 1.5) no produce el resultado deseado.

En una segunda serie de ensayos del ejemplo 1, el polietersiloxano hidrófobo B de la combinación de polietersiloxanos se encuentra en el componente de isocianato y el polietersiloxano hidrófilo A en el componente de poliol. Los resultados se resumen en la tabla 3. El polietersiloxano hidrófilo no es adecuado, debido a grupos reactivos frente a isocianato, para estar contenido en el componente de isocianato.

Tabla 3

Ej.	Porcentaje en peso de A en el componente de poliol	Porcentaje en peso de B en el componente de isocianato	Número de operaciones de pulverización hasta signos de obstrucción	
1.6	1,0 partes	0,5 partes	29	según la invención
1.7	1,0 partes	1,0 partes	31	según la invención

La utilización sola de 1,0 partes en peso de A en el componente de poliol (Ej. 1.1) produce, tal como ya se ha indicado, 10 operaciones de pulverización sin signos de obstrucción. Si se utilizan adicionalmente 0,5 (Ej. 1.6) o 1,0 (Ej. 1.7) partes en peso de B en el componente de isocianato, se obtiene un aumento claro del número de operaciones de pulverización, hasta una obstrucción.

Ejemplo 2: Reducción de la obstrucción de la boquilla de descarga de un aparato de espuma de pulverización

Se utilizan los siguientes polietersiloxanos:

polietersiloxano C: hidrófilo con la estructura $M_2D_{30}D'_8$

siendo $R^2 = R^1 = CH_3$; en un 80% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_{12}H$, en un 20% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_{13}[CH_2CH(CH_3)O]_3H$

polietersiloxano D: hidrófobo con la estructura $M_2D_{32,5}D'_5D''_{0,5}$

siendo $R^2 = R^1 = CH_3$; en un 90% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_8[CH_2CH(CH_3)O]_{16}C(O)CH_3$, en un 10% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_{24}[CH_2CH(CH_3)O]_4C(O)CH_3$; $R^9 = -(CH_2)_8-$

En una primera serie de ensayos del ejemplo 2 tanto el polietersiloxano hidrófobo D como el polietersiloxano hidrófilo C de la combinación de polietersiloxanos se encuentran en el componente de poliol. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Tabla 4

Ej.	Porcentaje en peso de C en el componente de poliol	Porcentaje en peso de D en el componente de poliol	Número de operaciones de pulverización hasta signos de obstrucción	
2.1	1,0 partes	0 partes	12	No según la invención (patrón)
2.2	0 partes	1,0 partes	alteraciones de la espuma	No según la

Ej.	Porcentaje en peso de C en el componente de polioli	Porcentaje en peso de D en el componente de polioli	Número de operaciones de pulverización hasta signos de obstrucción	
				invención
2.3	1,0 partes	0,5 partes	19	Según la invención
2.4	1,0 partes	1,0 partes	20	Según la invención
2.5	1,5 partes	0 partes	11	No según la invención

El Ej. 2.1 con 1,0 partes en peso del polietersiloxano hidrófilo C en el componente de polioli es el ejemplo comparativo y posibilita 12 operaciones de pulverización, antes de que se produzca una obstrucción creciente de la boquilla de descarga. Una cantidad de 1,0 partes en peso del polietersiloxano hidrófobo D en el componente de polioli (Ej. 2.2) no puede estabilizar suficientemente la espuma de pulverización, lo que conduce a alteraciones de la espuma. Sin embargo, una combinación de 1,0 partes en peso de C y 0,5 (Ej. 2.3) o 1,0 (Ej. 2.4) partes en peso de D en el componente de polioli aumenta claramente el número de operaciones de pulverización antes de la aparición de signos de obstrucción. Por el contrario, un aumento solo de la cantidad de C hasta 1,5 partes en peso (Ej. 2.5) no produce el resultado deseado.

En una segunda serie de ensayos del ejemplo 2, el polietersiloxano hidrófobo D de la combinación de polietersiloxanos se encuentra en el componente de isocianato y el polietersiloxano hidrófilo C en el componente de polioli. Los resultados se resumen en la tabla 5. El polietersiloxano hidrófilo no es adecuado, debido a grupos reactivos frente a isocianato, para estar contenido en el componente de isocianato.

Tabla 5

Ej.	Porcentaje en peso de C en el componente de polioli	Porcentaje en peso de D en el componente de isocianato	Número de operaciones de pulverización hasta signos de obstrucción	
2.6	1,0 partes	0,5 partes	26	Según la invención
2.7	1,0 partes	1,0 partes	24	Según la invención

La utilización sola de 1,0 partes en peso de C en el componente de polioli (Ej. 2.1) produce, tal como ya se ha indicado, 12 operaciones de pulverización sin signos de obstrucción. Si se utilizan adicionalmente 0,5 (Ej. 2.6) o 1,0 (Ej. 2.7) partes en peso D en el componente de isocianato, se obtiene un aumento claro del número de operaciones de pulverización, hasta que se produce una obstrucción.

Ejemplo 3: Mejora de la fluidez de la mezcla espumante (ejemplo de referencia sin resto R³, cuyo peso molar está formado en como máximo el 50% en masa por unidades -[CH₂CH₂O]-)

Se utilizan los siguientes polietersiloxanos:

polietersiloxano A: (clase de polietersiloxanos 1) con la estructura M₂D₁₁D'₃

siendo R² = R¹ = CH₃; R³ = -(CH₂)₃-O-[CH₂CH₂O]₁₂H

polietersiloxano B: (clase de polietersiloxanos 2) con la estructura M₂D₇₀D'_{7,5}D''_{0,5}

siendo R² = R¹ = CH₃; R³ = -(CH₂)₃-O-[CH₂CH₂O]₁₉[CH₂CH(CH₃)O]₁₀Me; R⁹ = -CH₂-CH₂-[Si(CH₃)₂O]₁-Si(CH₃)₂CH₂-CH₂-

En una primera serie de ensayos del ejemplo 3, el polietersiloxano B y el polietersiloxano A de la combinación de polietersiloxanos se encuentran en el componente de polioli. Los resultados se resumen en la tabla 6.

Tabla 6

Ej.	Porcentaje en peso de A en el componente de polioli	Porcentaje en peso de B en el componente de polioli	Flujo de espuma medio	Mejora de la fluidez en comparación con el patrón (Ej. 3.1)	
3.1	1,0 partes	0 partes	6,0 cm	-	No según la invención

Ej.	Porcentaje en peso de A en el componente de polioliol	Porcentaje en peso de B en el componente de polioliol	Flujo de espuma medio	Mejora de la fluidez en comparación con el patrón (Ej. 3.1)	
					(patrón)
3.2	0 partes	1,0 partes	alteraciones de la espuma	-	No según la invención
3.3	1,0 partes	0,5 partes	13,5 cm	125%	Según la invención
3.4	1,0 partes	1,0 partes	15,1 cm	152%	Según la invención
3.5	1,5 partes	0 partes	6,2 cm	3%	No según la invención

El Ej. 3.1 con 1,0 partes en peso del polietersiloxano A en el componente de polioliol es el ejemplo comparativo y da como resultado una longitud de llenado promedio de los tubos de 6,0 cm. Una cantidad de 1,0 partes en peso del polietersiloxano B en el componente de polioliol (Ej. 3.2) no puede estabilizar suficientemente la espuma de pulverización, lo que conduce a alteraciones de la espuma. Una combinación de 1,0 partes en peso de A y 0,5 (Ej. 3.3) o 1,0 (Ej. 3.4) partes en peso de B en el componente de polioliol da como resultado un aumento claro de la fluidez. Por el contrario, un aumento solo de la cantidad de A hasta 1,5 partes en peso (Ej. 3.5) no produce el resultado deseado.

En una segunda serie de ensayos del ejemplo 3, el polietersiloxano B de la combinación de polietersiloxanos se encuentra en el componente de isocianato y el polietersiloxano A en el componente de polioliol. Los resultados se resumen en la tabla 7. El polietersiloxano A no es adecuado, debido a grupos reactivos frente a isocianato, para estar contenido en el componente de isocianato.

Tabla 7

Ej.	Porcentaje en peso de A en el componente de polioliol	Porcentaje en peso de B en el componente de isocianato	Flujo de espuma medio	Mejora de la fluidez en comparación con el patrón (Ej. 3.1)	
3.6	1,0 partes	0,5 partes	8,3	38%	Según la invención
3.7	1,0 partes	1,0 partes	8,5	42%	Según la invención

La utilización sola de 1,0 partes en peso de A en el componente de polioliol (Ej. 3.1) produce, tal como ya se ha indicado, una longitud de llenado promedio de los tubos de 6,0 cm. Si se utilizan adicionalmente 0,5 (Ej. 3.6) o 1,0 (Ej. 3.7) partes en peso B en el componente de isocianato, se obtiene un aumento claro de la fluidez.

Ejemplo 4: Mejora de la fluidez de la mezcla espumante

Se utilizan los siguientes polietersiloxanos:

polietersiloxano C: clase de polietersiloxanos 1 con la estructura $M_2D_{30}D'_8$

siendo $R^2 = R^1 = CH_3$; en un 80% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_{12}H$, en un 20% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_{13}[CH_2CH(CH_3)O]_3H$

polietersiloxano D: clase de polietersiloxanos 2 con la estructura $M_2D_{32,5}D'_5D''_{0,5}$

siendo $R^2 = R^1 = CH_3$; en un 90% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_8[CH_2CH(CH_3)O]_{16}C(O)CH_3$, en un 10% en moles es $R^3 = -(CH_2)_3-O-[CH_2CH_2O]_{24}[CH_2CH(CH_3)O]_4C(O)CH_3$; $R^5 = -(CH_2)_8-$

En una primera serie de ensayos del ejemplo 4, el polietersiloxano D y el polietersiloxano C de la combinación de polietersiloxanos se encuentran en el componente de polioliol. Los resultados se resumen en la tabla 8.

Tabla 8

Ej.	Porcentaje en peso de C en el componente de polioliol	Porcentaje en peso de D en el componente de polioliol	Flujo de espuma medio	Mejora de la fluidez en % en comparación con el patrón (Ej. 4.1)	
4.1	1,0 partes	0 partes	5,4 cm	-	No según la

Ej.	Porcentaje en peso de C en el componente de polioliol	Porcentaje en peso de D en el componente de polioliol	Flujo de espuma medio	Mejora de la fluidez en % en comparación con el patrón (Ej. 4.1)	
					invención (patrón)
4.2	0 partes	1,0 partes	alteraciones de la espuma	-	No según la invención
4.3	1,0 partes	0,5 partes	11,1	106%	Según la invención
4.4	1,0 partes	1,0 partes	12,0	122%	Según la invención
4.5	1,5 partes	0 partes	5,9	9%	No según la invención

5 El Ej. 4.1 con 1,0 partes en peso del polietersiloxano C en el componente de polioliol es el ejemplo comparativo y produce una longitud de llenado promedio de los tubos de 5,4 cm. Una cantidad de 1,0 partes en peso del polietersiloxano D en el componente de polioliol (Ej. 4.2) no puede estabilizar suficientemente la espuma de pulverización, lo que condujo a alteraciones de la espuma. Una combinación de 1,0 partes en peso de C y 0,5 (Ej. 4.3) o 1,0 (Ej. 4.4) partes en peso de D en el componente de polioliol produce un aumento claro de la fluidez. Por el contrario, un aumento solo de la cantidad de C hasta 1,5 partes en peso (Ej. 4.5) no produce el resultado deseado.

10 En una segunda serie de ensayos del ejemplo 4, el polietersiloxano D de la combinación de polietersiloxanos se encuentra en el componente de isocianato y el polietersiloxano C en el componente de polioliol. Los resultados se resumen en la tabla 9. El polietersiloxano C no es adecuado, debido a grupos reactivos frente a isocianato, para estar contenido en el componente de isocianato.

Tabla 9

Ej.	Porcentaje en peso de C en el componente de polioliol	Porcentaje en peso de D en el componente de isocianato	Flujo de espuma medio	Mejora de la fluidez en % en comparación con el patrón (Ej. 4.1)	
4.1	1,0 partes	0 partes	5,4 cm	-	No según la invención (patrón)
4.6	1,0 partes	0,5 partes	7,5	39%	Según la invención
4.7	1,0 partes	1,0 partes	7,8	44%	Según la invención

15 La utilización sola de 1,0 partes en peso de C en el componente de polioliol (Ej. 4.1) produce, tal como ya se ha indicado, una longitud de llenado promedio de los tubos de 5,4 cm. Si se utilizan adicionalmente 0,5 (Ej. 4.6) o 1,0 (Ej. 4.7) partes en peso D en el componente de isocianato, se obtiene un aumento claro de la fluidez.

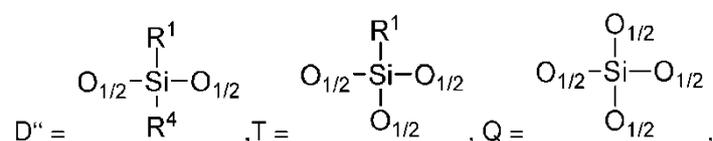
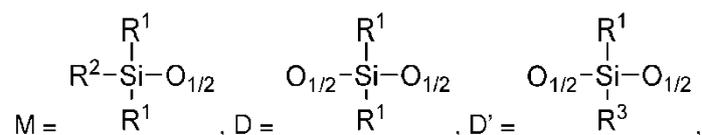
20

REIVINDICACIONES

1.- Composición, que es adecuada para la producción de plásticos celulares duros de poliuretano o de poliisocianurato, que contiene al menos un componente de isocianato, al menos un componente reactivo con isocianato, al menos un estabilizador de espuma, al menos un catalizador de uretano y/o de isocianurato, opcionalmente agua y/o agente expansor, y opcionalmente al menos un agente ignífugo y/o aditivos adicionales, caracterizada porque la composición presenta como estabilizadores de espuma al menos dos clases diferentes de polietersiloxanos, cumpliendo una clase de polietersiloxanos, a continuación clase de polietersiloxanos 1, la fórmula (I)



siendo



20 $R^1 =$ independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes con de 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo, propilo y fenilo, en particular preferiblemente metilo,

$R^2 =$ independientemente entre sí R^1, R^3 o R^4 ,

25 $R^3 =$ independientemente entre sí restos poliéter iguales o diferentes de fórmula general (II),



$R^4 =$ independientemente entre sí restos iguales o diferentes de fórmula (IIIa) o fórmula (IIIb) general,



35 $R^5 =$ restos hidrocarburo divalentes iguales o diferentes con de 1 a 16 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, preferiblemente un resto de fórmula general (IV)



siendo $j =$ de 1 a 8, preferiblemente 3,

40 R^6 y $R^7 =$ independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes con de 1 a 16, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, o H, de manera especialmente preferible metilo, etilo, fenilo o H,

45 $R^8 =$ independientemente entre sí restos hidrocarburo iguales o diferentes con de 1 a 16 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por funciones uretano, $-C(O)NH-$, -funciones carbonilo o $-C(O)O-$, o H, preferiblemente metilo, $-C(O)Me$ o H,

- 5 $R^9 =$ resto orgánico divalente, preferiblemente con de 2 a 20 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por una o varias funciones oxígeno o funciones de fórmula $-(SiR^1_2-O)_k-SiR^1_2-$ siendo $k =$ de 1 a 10 y dado el caso presentan funciones OH, de manera especialmente preferible restos orgánicos divalentes con de 6 a 16 átomos de carbono, que dado el caso pueden estar interrumpidos por una o varias funciones oxígeno y dado el caso presentan funciones OH,
- a = de 2 a 32, preferiblemente de 2 a 15, en particular preferiblemente 2,
- 10 b = de 2 a 247, preferiblemente de 3 a 150, en particular preferiblemente de 4 a 80,
- c = de 0,5 a 35, preferiblemente de 1 a 22, en particular preferiblemente de 1,5 a 12,
- d = de 0 a 6, preferiblemente de 0 a 4, en particular preferiblemente 0,
- 15 e = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- f = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- 20 con la condición de que $N = a + b + c + d + e + f =$ de 5 a 250, preferiblemente = de 5 a 160, en particular preferiblemente = de 8 a 80,
- g = de 4 a 25,
- 25 h = de 0 a 10,
- i = 0,
- 30 siendo aplicable para los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 que al menos está presente un resto R^3 , cuyo peso molar está formado en al menos el 90% en masa por unidades $-[CH_2CH_2O]-$,
- y cumpliendo una clase de polietersiloxanos, a continuación clase de polietersiloxanos 2, de fórmula (I), tal como se define para la clase de polietersiloxanos 1, con la condición de que en la clase de polietersiloxanos 2
- 35 a = de 2 a 32, preferiblemente de 2 a 15, en particular preferiblemente 2,
- b = de 2 a 297, preferiblemente de 3 a 190, en particular preferiblemente de 4 a 110,
- c = de 0,3 a 30, preferiblemente de 0,9 a 20, en particular preferiblemente de 1,2 a 10,
- 40 d = de 0 a 6, preferiblemente de 0 a 4, en particular preferiblemente de 0,1 a 3,
- e = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- 45 f = de 0 a 15, preferiblemente de 0 a 10, en particular preferiblemente 0,
- con la condición de que $N = a + b + c + d + e + f =$ de 5 a 300, preferiblemente = de 8 a 200, en particular preferiblemente = de 10 a 120,
- 50 g = de 5 a 30,
- h = de 3 a 20 y
- i = 0,
- 55 y siendo aplicable para los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 que al menos está presente un resto R^3 , cuyo peso molar está formado en como máximo el 50% en masa por unidades $-[CH_2CH_2O]-$,
- estando presentes como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 aquellos, en los que en los restos presentes R^3 más del 70% en moles de los restos R^8 son H,
- 60 y estando presentes
- como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 aquellos, en los que en los restos presentes R^3 menos del 30% en moles de los restos R^8 son H,
- 65

y ascendiendo la relación en masa de polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 con respecto a polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 en la composición a desde 0,1 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 0,1.

- 5 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 están presentes aquellos, en los que en los restos presentes R^3 el 100% en moles de los restos R^8 son H.
- 10 3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque como polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 están presentes aquellos, en los que en los restos presentes R^3 menos del 10% en moles de los restos R^8 son H.
- 15 4.- Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el porcentaje en masa de polietersiloxanos de las clases de polietersiloxanos 1 y 2 en la composición con respecto a 100 partes en masa de componente reactivo con isocianato, preferiblemente componente de polioli, (pphp) asciende a desde 0,05 hasta 10 pphp, preferiblemente de 0,1 a 5 pphp y de manera especialmente preferible de 0,1 a 3 pphp.
- 20 5.- Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación en masa de polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1 con respecto a polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2 en la composición asciende a desde 0,2 con respecto a 1 hasta 1 con respecto a 0,2.
- 25 6.- Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque exclusivamente están contenidos aquellos polietersiloxanos en la composición, que están comprendidos por las definiciones de las clases de polietersiloxanos 1 o 2.
- 30 7.- Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que puede obtenerse mediante la combinación de dos o más componentes que se encuentran separados, siendo uno de los componentes el componente reactivo con isocianato y otro el componente de isocianato, utilizándose el componente reactivo con isocianato como mezcla que contiene todos los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 1.
- 35 8.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el componente reactivo con isocianato se utiliza como mezcla que contiene todos los polietersiloxanos de las clases de polietersiloxanos 1 y 2.
- 9.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el componente de isocianato como se utiliza como mezcla que contiene todos los polietersiloxanos de la clase de polietersiloxanos 2.
- 40 10.- Uso de composiciones según una de las reivindicaciones anteriores, para la producción de plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato, preferiblemente plásticos celulares duros.
- 45 11.- Uso según la reivindicación 10, caracterizada porque se producen moldes de plástico celular de poliuretano o de poliisocianurato, que presentan cavidades y/o destalonamientos.
- 12.- Uso según la reivindicación 10 u 11, caracterizada porque durante la producción se utiliza un aparato de espuma de pulverización o un cabezal de mezclado.
- 50 13.- Plástico celular duro de poliuretano o de poliisocianurato, que puede obtenerse mediante la conversión de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 14.- Uso de un plástico celular duro según la reivindicación 13 como o para la producción de placas aislantes, agentes de aislamiento, material de relleno, elementos compuestos de metal, elementos constructivos, preferiblemente para la construcción de edificios, cámaras frigoríficas, contenedores y camiones frigoríficos o aparatos de enfriamiento.
- 55 15.- Uso según la reivindicación 14, caracterizada porque el plástico celular duro se encuentra en forma de espuma de pulverización, que se aplica o se introduce directamente en la superficie que debe aislarse o llenarse o en cavidades correspondientes.

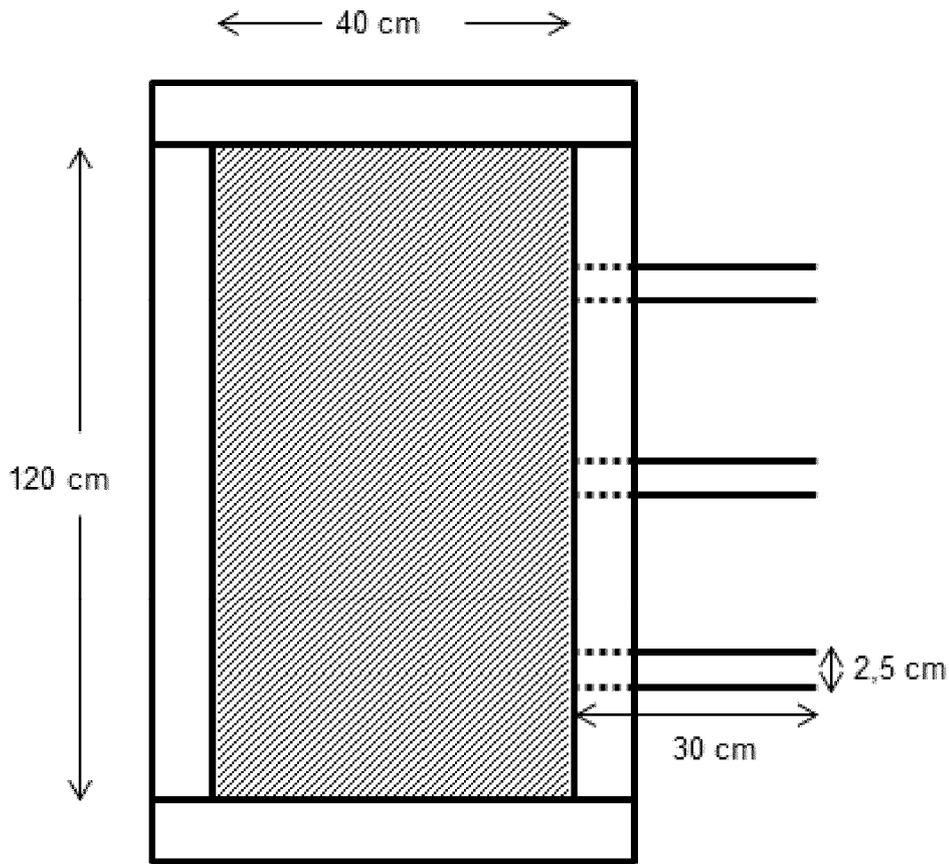


Fig. 1

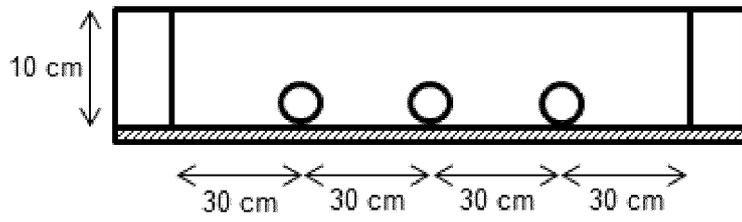


Fig. 2

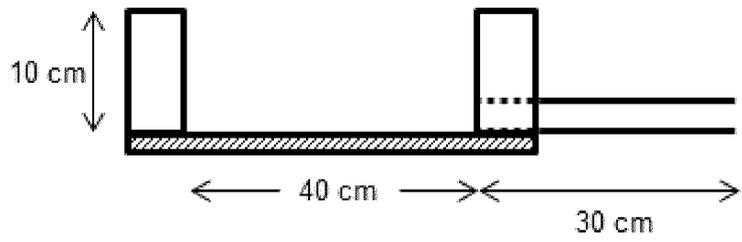


Fig. 3