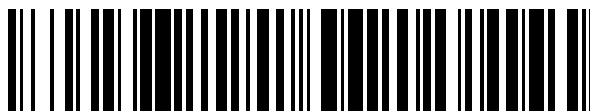


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 932**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/61** (2006.01)

**C08G 77/46** (2006.01)

**C08L 83/12** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2010 PCT/EP2010/059190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011 WO11012390**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2010 E 10729842 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2459612**

54 Título: **Procedimiento para la producción de espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

**29.07.2009 DE 102009028061**

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

**07.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 729 932 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**

Procedimiento para la producción de espuma de poliuretano

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de espuma de poliuretano bajo empleo de compuestos que portan dobles enlaces olefínicos como agente propulsor y copolímeros de poliéter-siloxano, espumas de poliuretano, que contienen estos agentes propulsores, y copolímeros de siloxano, así como al empleo de estas espumas de poliuretano.

Estado de la técnica:

10 Los hidrocarburos halogenados, especialmente hidrocarburos fluorados, tienen una amplia aplicación como agentes propulsores para la producción de espumas. Sin embargo, estos compuestos tienen inconvenientes respecto a su potencial de daño de la capa de ozono, Ozon Depletion Potential (ODP), y contribuyen al calentamiento de la atmósfera terrestre, Global Warming Potential (GWP). Por lo tanto, se desarrollaron agentes propulsores alternativos con menor ODP y GWP. Una tendencia actual es el empleo de compuestos halogenados con un doble enlace olefínico en la molécula. Por lo tanto, se trata de hidrohaloolefinas (HHO). En especial se describen hidrofluorolefinas (HFO) e hidroclofluorolefinas (HCFO) como nuevos agentes propulsores.

15 Los documentos US 2008/125505 y US 2008/125506 describen el empleo de olefinas fluoradas como agentes propulsores para espumas. Estos agentes propulsores tienen un bajo GWP y ODP.

El documento WO 2008/121790 describe mezclas de hidrofluorolefinas (HFO) e hidroclofluorolefina (HCFO) como agentes propulsores para la producción de espumas.

20 El documento WO 2008/121779 describe una composición de agente propulsor que contiene al menos una hidrocloolefina.

El documento WO 2007/053670 describe agentes propulsores para la producción de espumas que contienen hidrocarburos fluorados insaturados. También se citan bromofluorolefinas.

25 En las solicitudes WO 2009/073487 y WO 2009/089400 se describen cis-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buteno, o bien 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno como agentes propulsores en la producción de espumas de poliuretano y poliisocianurato.

El documento EP 2 004 773 describe una composición para empleo en instalaciones de climatización, instalaciones de refrigeración, bombas de calor, que contienen una fluorolefina y al menos otro componente. Entre otros, también se describe el empleo como agentes propulsores para espumas.

30 El documento US 5,900,185 describe olefinas bromadas, que tienen una vida útil corta en la atmósfera y, entre otros, su empleo como agentes propulsores para espumas.

Los documentos WO 2007/002703 y US 2008/207788 y WO 2009/067720 describen HFO-1234ze y HCFO-1233zd, o bien mezclas que contienen estas sustancias junto con éteres fluorados, en diversas aplicaciones incluyendo el empleo como agente propulsor para espumas de PU.

35 El documento WO 2009/003165 describe mezclas de hidrofluorolefinas (HFO) y/o hidroclofluorolefina (HCFO) con estabilizadores que impiden la degradación durante el almacenaje, el manejo y el empleo, pero la permiten en la atmósfera. Como estabilizadores se emplean capturadores de radicales, oxígeno y ácido, así como inhibidores de polimerización.

En este caso se describe una acción perjudicial de los productos de descomposición de los agentes propulsores sobre los siloxanos empleados.

40 No obstante, no se describen estructuras de siloxano especiales, también llamadas surfactantes de silicona.

45 El documento US 2009/0099272 describe el empleo de aductos de ácido/amina como catalizadores en sistemas con agentes propulsores olefínicos fluorados, ya que las aminas libres reaccionan con los agentes propulsores, y estos productos descomponen entonces los surfactantes de silicona. De este modo, las posibilidades en la producción de una formulación de espuma se limitan claramente, ya que las aminas se debilitan en su acción catalítica en este caso, lo que resulta en un tiempo de reacción más largo de la formulación de espuma de PU.

El documento US 2009/0099273 describe el empleo de surfactantes exentos de Si para evitar el problema con los productos de reacción, formados por amina y agentes propulsores fluorados. Por lo tanto, se dispone solo de un número limitado de surfactantes.

5 Ambas alternativas significan una gran limitación en la producción de espuma de PU. Por lo tanto, existe la demanda de siloxanos que no presenten los inconvenientes descritos anteriormente y sean apropiados para empleo como surfactantes de silicona en la producción de espuma de PU.

Es tarea de la invención la puesta a disposición de siloxanos, que no tengan los inconvenientes citados anteriormente en el caso de empleo de olefinas halogenadas como agentes propulsores y, por lo tanto, conduzcan a resultados mejorados.

10 Sorprendentemente, ahora se descubrió que los siloxanos según la Fórmula (I) solucionan este problema.

15 Los siloxanos de la fórmula (I) seleccionados muestran ciertamente los típicos elementos estructurales de siloxanos descritos ya hasta la fecha en el estado de la técnica, pero se diferencian en el intervalo de selección de número de características estructurales. De este modo, para el especialista es completamente sorprendente e imprevisible que se puedan encontrar siloxanos especiales que sean aptos para cumplir las tareas típicas de siloxano en el espumado, a modo de ejemplo sin capturador de radicales adicional o incluso en presencia de aminas no bloqueadas con ácido.

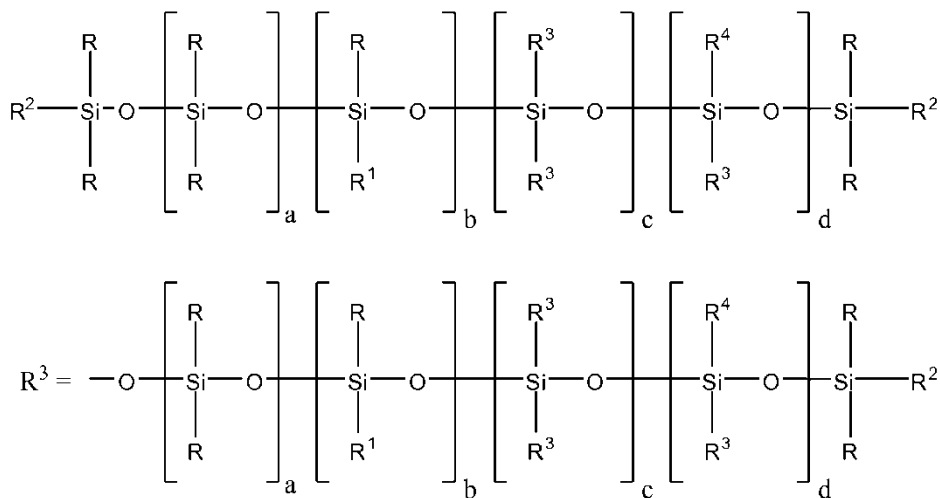
20 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano según la reivindicación 1. En este caso, los siloxanos de la fórmula (I) se pueden producir también como mezcla en un medio soporte apropiado. Estas mezclas se pueden presentar debido al proceso de producción, o también se pueden producir posteriormente, a modo de ejemplo para facilitar la dosificabilidad, o también mejorar la incorporabilidad de siloxanos en la mezcla a espumar.

Son otros objetos de la presente invención espumas de poliuretano según las reivindicaciones 9 a 11. Además es objeto de la presente invención el empleo de las espumas de poliuretano según la invención, o bien producidas según la invención.

25 El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que se comercializan mezclas, en caso dado formuladas previamente, de polioles y/o catalizadores, agua/agentes propulsores, el estabilizador de espuma, y en caso dado otros aditivos, que se comercializan como sistemas de espuma de poliuretano listos para empleo, que superan los tiempos de almacenaje habituales en el mercado sin merma de las propiedades de la espuma. Esto se considera en especial también para sistemas de 1 componente, en los que también se añade el isocianato a la mezcla formulada  
30 previamente.

La espuma de poliuretano según la invención tiene la ventaja de presentar una calidad elevada de manera constante, es decir, una estructura celular especialmente fina, especialmente con pocos defectos de espuma (huecos, grietas, compactaciones).

Los siloxanos según la invención tiene la siguiente estructura:



Fórmula (I)

5 según la reivindicación 1.

Las diferentes unidades monoméricas de los componentes indicados en las fórmulas (cadenas de siloxano, o bien cadenas de polioxialquileo) pueden presentar estructura en bloques entre sí con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria, o estar sujetos a una distribución estadística. Los índices empleados en las fórmulas se deben considerar valores medios estadísticos.

10 Las mezclas que contienen siloxano según la invención pueden contener otras sustancias. Las composiciones según la invención pueden presentar además otros aditivos/adyuvantes, como se emplean en la producción de espuma de poliuretano. Los aditivos/adyuvantes preferentes, que pueden presentar las composiciones según la invención, se seleccionan preferentemente a partir de estabilizadores de SiOC y SiC convencionales, estabilizadores de espuma orgánicos, agentes tensioactivos, agentes de nucleación, aditivos de afinado celular, agentes de apertura de células, reticulantes, emulsionantes, agentes ignífugos, antioxidantes, antiestáticos, biocidas, pastas de color, 15 cargas sólidas, catalizadores de amina, catalizadores metálicos, polioles y/o sustancias tampón.

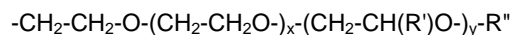
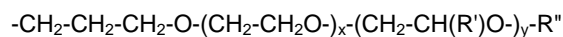
Además puede ser ventajoso que la composición según la invención contenga un disolvente, en especial un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente seleccionado a partir de glicoles, alcoxilatos y aceites de origen sintético y/o natural.

20 La producción de los siloxanos según la fórmula (I) se efectúa según los métodos conocidos, como por ejemplo la reacción de hidrosililación catalizada con metales nobles de compuestos que contienen un doble enlace, con correspondientes siloxanos de hidrógeno, como se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 520 870. Por consiguiente, el documento EP 1 520 870 se introduce como referencia, y se considera parte del contenido divulgativo de la presente invención.

25 Como compuestos que presentan al menos un doble enlace por molécula se pueden emplear, por ejemplo,  $\alpha$ -olefinas, vinilpolioxialquilenos y/o alilpolioxialquileo. Preferentemente se emplean vinilpolioxialquilenos y/o alquilpolioxialquilenos. Son vinilpolioxialquilenos preferentes, por ejemplo, vinilpolioxialquilenos con un peso molecular en el intervalo de 100 g/mol a 5.000 g/mol, que pueden estar distribuidos en bloques o estadísticamente a partir de los monómeros óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno, y que pueden 30 estar protegidos terminalmente mediante una función metiléter o una función acetoxi. Son alilpolioxialquilenos especialmente preferentes, por ejemplo, alilpolioxialquilenos con un peso molecular en el intervalo de 100 g/mol a 5.000 g/mol, que pueden estar distribuidos en bloques o estadísticamente a partir de los monómeros óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno, y que tanto pueden ser hidroxifuncionales como también estar protegidos terminalmente mediante una función metiléter o una función acetoxi. De modo 35 especialmente preferente, como compuestos que presentan al menos un doble enlace por molécula se emplean las  $\alpha$ -olefinas citadas en los ejemplos, alcohol alílico, 1-hexenol, vinilpolioxialquilenos y/o alilpolioxialquilenos, así como alilglicidiléteres y óxido de vinilciclohexeno.

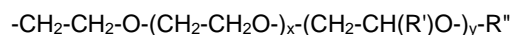
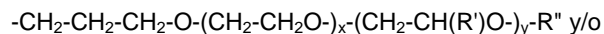
En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente siloxanos de la Fórmula (I), donde a, independientemente entre sí, es 1 a 150, b, independientemente entre sí, es 1 a 30, c, independientemente entre sí, es 0 a 4, d, independientemente entre sí, es  $> 0$  a 4, con la condición de que, por molécula de la fórmula (I), el número medio  $\sum d$  de unidades T y el número medio  $\sum c$  de unidades Q por molécula no sea mayor que 20 respectivamente, el número medio  $\sum a$  de unidades D por molécula no sea mayor que 1500, y el número medio  $\sum b$  de unidades siloxi que portan  $R^1$  por molécula no sea mayor que 50.

En una realización especialmente preferente del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la Fórmula (I), donde  $R^1$ , independientemente entre sí, es un resto orgánico



donde x significa 0 a 100, preferentemente  $> 0$ , en especial 1 a 50 y 0 a 100, preferentemente  $> 0$ , en especial 1 a 50,  $R'$  representan restos metilo.  $R''$ , independientemente entre sí, significa un resto hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}'''$  con  $R''' =$  resto alquilo, un grupo  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}'$ , un grupo alquilarilo, como por ejemplo un grupo bencilo, el grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{R}'$ .

En otra forma preferente de realización del procedimiento se emplean siloxanos de la Fórmula (I), donde  $R^1$ , independientemente entre sí, es un resto orgánico seleccionado a partir del grupo que comprende



donde x es 0 a 100, preferentemente  $> 0$ , en especial 1 a 50, y 0 a 100, preferentemente  $> 0$ , en especial 1 a 50,  $R'$  es metilo y  $R''$ , independientemente entre sí, significa un resto hidrogeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}'''$  con  $R''' =$  resto alquilo, un grupo  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}'$ , un grupo alquilarilo, como por ejemplo un grupo bencilo, el grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{R}'$ , ascendiendo la proporción molar de unidades oxietileno como mínimo a 70 % de unidades oxialquileno, es decir, siendo  $x/(x+y) > 0,7$ . Además puede ser ventajoso que la cadena de polioxialquileno porte un hidrógeno en el extremo y simultáneamente la proporción molar de unidades oxietileno ascienda como máximo a 70 % de unidades oxialquileno, es decir,  $x/(x+y)$  es  $< 0,7$  y  $R''$  significa un resto hidrogeno.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la Fórmula (I), en los que las posiciones terminales en el siloxano, o también llamadas alfa y omega, están funcionalizadas al menos parcialmente con restos  $R^1$ . En este caso, al menos 10 % en moles, preferentemente al menos 30 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 50 % en moles de las posiciones terminales están funcionalizadas con restos  $R^1$ .

En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la fórmula (I) en los que, en media estadística, se suprime como máximo 50 %, preferentemente como máximo 45 %, de modo especialmente preferente como máximo 40 % del peso molecular medio total de siloxano en el peso molecular sumado de todos los restos  $R^1$  en el siloxano, en caso dado diferentes.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la Fórmula (I), en los que el resto R representa metilo y el número de elementos estructurales con el índice a se presentan en mayor número que los elementos estructurales con el índice b, de modo que el cociente a/b es al menos igual a siete, preferentemente mayor que 10, de modo especialmente preferente mayor que 12.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la Fórmula (I) en los que las unidades oxialquileno contenidas en el resto  $R^1$  son exclusivamente unidades oxietileno, y en este caso el resto  $R''$  no es hidrógeno.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la Fórmula (I), que no tienen, o tienen en media estadística menos de una ramificación en la estructura de siloxano, y para los que se considera, por consiguiente,  $\sum c + \sum d < 1$ .

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención se emplean siloxanos de la Fórmula (I), que tienen en media estadística una o más de una ramificación en el esqueleto de siloxano, y para los que se considera, por consiguiente,  $\sum c + \sum d \geq 1$ .

5 Los siloxanos según la invención se pueden emplear también como parte de composiciones con diversos medios soporte. Como medios soporte entran en consideración, a modo de ejemplo, glicoles, alcoxiatos o aceites de origen sintético y/o natural. A la composición se añade preferentemente una cantidad tal que la proporción másica de compuestos de la Fórmula (I) en la espuma de poliuretano acabada asciende a 0,01 hasta 10 % en peso, preferentemente a 0,1 hasta 3 % en peso

10 Las composiciones según la invención son empleables como estabilizadores de espuma en las formulaciones habituales para la producción de espumas de poliuretano, constituidas por uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato, uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos frente a isocianato, catalizadores para las reacciones isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato, agua, opcionalmente agentes propulsores físicos, opcionalmente agentes ignífugos, y en caso dado otros aditivos.

15 Son isocianatos apropiados en el sentido de esta invención todos los isocianatos polifuncionales orgánicos, como por ejemplo diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Es especialmente preferente la mezcla conocida como "MDI polimérico" ("MDI crudo") de MDI y análogos más altamente condensados con una funcionalidad media de 2 a 4, así como los diferentes isómeros de TDI en forma pura o como mezcla de isómeros.

20 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 alquileo. Los poliesterpolioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (que pueden ser alifáticos, a modo de ejemplo ácido adípico, o aromáticos, a modo de ejemplo ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polivalentes (generalmente glicoles).

Una proporción apropiada de isocianato y poliol, expresada como índice de la formulación, es decir, como proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos reactivos frente a isocianato (por ejemplo grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se sitúa en el intervalo de 10 a 1000, preferentemente 80 a 350.

25 Son catalizadores preferentes sustancias que catalizan la reacción de gelificación (isocianato-poliol), la reacción de propulsión (isocianato-agua) o la di-, o bien trimerización de isocianato. Son ejemplos típicos las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentiamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y  
30 bis(dimetilaminoetil)éter, así como compuestos que contienen metal, como por ejemplo compuestos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño o 2-etilhexanoato de estaño-II, y sales potásicas, como acetato potásico y 2-etilhexanoato potásico.

Las cantidades de empleo apropiadas se ajustan al tipo de catalizador, y se sitúan habitualmente en el intervalo de 0,05 a 5 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso de poliol), o bien 0,1 a 10 pphp para sales potásicas.

35 Los contenidos en agua apropiados en el sentido de esta invención dependen de que se emplee o no agua adicionalmente a la olefina halogenada. Habitualmente se emplean cantidades de agua de 0,1 a 5 pphp.

40 Además de las olefinas halogenadas citadas anteriormente, también se pueden emplear otros agentes propulsores físicos apropiados. Éstos son, a modo de ejemplo, CO<sub>2</sub> licuado y líquidos muy volátiles, a modo de ejemplo hidrocarburos con 4 o 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluorclorados, preferentemente HCFC 141b, compuestos que contienen oxígeno, como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente diclorometano y 1,2-dicloroetano.

Además de agua y los agentes propulsores físicos, también se pueden emplear otros agentes propulsores químicos, que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas, como por ejemplo ácido fórmico.

45 Son agentes ignífugos apropiados en el sentido de esta invención preferentemente compuestos de fósforo orgánicos 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  
50 halogenados, a modo de ejemplo polioles halogenados, así como productos sólidos, como grafito hinchado y melamina.

5 La elaboración de las formulaciones según la invención para dar espumas se puede efectuar según todos los métodos de uso común para el especialista, a modo de ejemplo en procedimientos de mezclado manual, o preferentemente con ayuda de máquinas de espumado de alta presión. En este caso se pueden emplear procedimientos discontinuos, a modo de ejemplo para la producción de espumas moldeadas, neveras y paneles, o procedimientos continuos, a modo de ejemplo en placas aislantes, elementos compuestos metálicos, bloques, o en procedimientos de pulverización.

Representan un caso especial las espumas en bote de 1 y 1,5 componentes, en las que se emplea un prepolímero de poliuretano. También en esta aplicación se pueden emplear las composiciones que contienen siloxano según la invención como estabilizador de espuma.

10 Las espumas de poliuretano según la invención se distinguen por que presentan, o bien contienen una composición que contiene siloxano según la invención. La proporción másica de compuestos de la Fórmula (I) en la espuma de poliuretano acabada asciende preferentemente a 0,01 hasta 10 % en peso, preferentemente a 0,1 hasta 3 % en peso.

15 Las espumas de poliuretano según la invención pueden ser, por ejemplo, una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma HR, una espuma de poliuretano semidura, una espuma de poliuretano termomoldeable, o una espuma integral. En este caso, la denominación poliuretano se debe entender como concepto genérico para un polímero producido a partir de di-, o bien poliisocianatos, y polioles u otras especies reactivas frente a isocianato, como por ejemplo aminas, no debiendo ser el enlace de uretano el tipo de enlace exclusivo o predominante. También poliisocianuratos y poliureas están incluidos expresamente de manera concomitante.

20 En una forma de realización preferente, en el caso de las espumas producidas según la invención se trata de espumas de células cerradas.

25 Las espumas de poliuretano según la invención se pueden emplear como componentes de o en y/o como, a modo de ejemplo, aislamiento de neveras, placas aislantes, elementos tipo sandwich, aislamiento de tubos, espuma de pulverización, espuma en bote de 1 y 1,5 componentes, imitación de madera, espuma de moldeo, espuma de envasado, colchones, acolchados de muebles, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, paneles de instrumentos, revestimiento interno de automóviles, techo de automóviles, material de absorción acústica, volante, suela de zapato, espuma para el reverso de alfombras, espuma filtrante, espuma de sellado y pegamento.

30 De las reivindicaciones, cuyo contenido divulgativo es parte de la descripción en su totalidad, resultan otros objetos y formas de realización de la invención.

35 El procedimiento según la invención para la producción de espumas de poliuretano, las propias espumas de poliuretano, así como sus empleos, 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 los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención.

40 En los ejemplos indicados a continuación se explica la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuyo espectro de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, se limite a las formas de realización citadas en los ejemplos.

Ejemplos:

Producción de siloxanos según la invención

45 Los siloxanos de la Fórmula (I) según la invención se pueden producir según los procedimientos conocidos en el estado de la técnica mediante reacción con los correspondientes siloxanos de hidrógeno mediante hidrosililación.

Se hicieron reaccionar alilpoliéteres y olefinas para dar compuestos según la Fórmula (I). La producción se efectuó análogamente al procedimiento del Ejemplo 7 del documento DE 1020070554852 y, de este modo, coincidiendo con el estado de la técnica para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiC, como se describe, a modo de ejemplo, también en el documento EP 1520870.

## ES 2 729 932 T3

En la tabla 1 se reúnen los poliéteres empleados.

Tabla 1: alilpoliéteres empleados para la producción de compuestos en la Tabla 2 (x = unidades óxido de etileno, y = unidades óxido de propileno, R" = grupo terminal)

Poliéter	Iniciador	R"	x =	y =
PE 1	alcohol alílico	- H	11	0
PE 2	alcohol alílico	- H	9	3
PE 3	alcohol alílico	- H	13	4
PE 4	alcohol alílico	- H	12	9
PE 5	Hidroxietilviniléter	- H	15	7
PE 6	alcohol alílico	- H	13	14
PE 7	alcohol alílico	- CH <sub>3</sub>	10	0
PE 9	alcohol alílico	- H	36	38

- 5 La estructura del compuesto de la Fórmula (I) obtenido se puede extraer de la Tabla 2. Los parámetros indicados en la Tabla 2 se refieren a la Fórmula (I) citada anteriormente.

Tabla 2: siloxanos de los Ejemplos 1 a 10, que contienen compuestos de la Fórmula (I)

Ej.	R	Σa	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	Σb	Σc	Σd	R <sup>2</sup>
1	CH <sub>3</sub>	44	PE 2	CH <sub>3</sub>	5	0	<< 1	R
2	CH <sub>3</sub>	65	PE 4	CH <sub>3</sub>	4	0	<< 1	R
3	CH <sub>3</sub>	50	PE 1) <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	8	0	<< 1	R <sup>1</sup>
4	CH <sub>3</sub>	20	PE 1	CH <sub>3</sub>	2	0	<< 1	R
5	CH <sub>3</sub>	40	PE 7	CH <sub>3</sub>	5	0	<< 1	R
6	CH <sub>3</sub>	65	PE 6/PE 8) <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	5	0	<< 1	R <sup>1</sup>
7	CH <sub>3</sub>	40	PE 4/PE 1) <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub>	3	0,5	2	R <sup>1</sup>
8	CH <sub>3</sub>	40	PE 3	CH <sub>3</sub>	3	0	1	R
9	CH <sub>3</sub>	40	PE 3	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3	0,5	2	R <sup>1</sup>
10	CH <sub>3</sub>	40	PE 5	CH <sub>3</sub>	4	0	<< 1	R <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mezcla constituida por 80 % eq. de PE 1 + 20 % eq. de C<sub>16</sub>-olefina  
<sup>2</sup> Mezcla constituida por 60 % eq. de PE 6 + 40 % eq. de PE 8  
<sup>3</sup> Mezcla constituida por 50 % eq. de PE 4 + 50 % eq. de PE 1

Ejemplos de espumado:

- 10 Para el examen técnico de aplicación de las formulaciones según la invención se empleó la siguiente formulación de espuma:

Tabla 3: formulaciones para aplicaciones de espuma dura (panel de espuma dura/placa aislante) en partes en peso

Formulación	A: PUR Formulación fluida	B: PIR Placa aislante
Poliol	Mezcla de polieterpoliol 100 partes	Stepanpol® PS 2352* 100 partes
Fosfato de tris(1-cloro-2-propilo)	-	15 partes
N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina	0,2 partes	0,2 partes



## ES 2 729 932 T3

Formulación	A: PUR Formulación fluida	B: PIR Placa aislante
N,N-dimetilciclohexilamina	2,0 partes	-
Octoato potásico (75 % en peso en dietilenglicol)	-	4,0 partes
Agua	2,0 partes	0,8 partes
1,3,3,3-tetrafluorpropeno (isómero E)	3,0 partes	4,0 partes
1-Chloro-3,3,3-trifluorpropeno (isómero E)	12,0 partes	18,0 partes
1,2,3,3,3-pentafluorpropeno	3,0 partes	4,0 partes
Siloxano	2,0 partes	2,0 partes
Desmodur 44V20L**	140 partes	200 partes
* Poliesterpoliol de la firma Stepan		
** MDI polimérico de la firma Bayer, 200 mPa*s, 31,5% NCO, funcionalidad 2,7		

5 La realización de los espumados se efectuó en el procedimiento de mezclado manual. A tal efecto se produjeron las formulaciones A y B descritas en la Tabla 3 con diversos siloxanos, y se pesaron en un vaso. A continuación se añadió el MDI, se agitó la mezcla de reacción con un agitador de plato de 6 cm de diámetro durante 5 segundos a 3000 rpm, y se trasladó inmediatamente a un molde de aluminio termostatzado a 50°C de 50 cm x 25 cm x 5 cm de tamaño, que estaba revestido con lámina de polietileno. En este caso, la cantidad de empleo de formulación de espuma se debía dimensionar de modo que se situara un 10 % por encima de la cantidad necesaria para la carga mínima del molde.

10 Un día después del espumado se analizaron los materiales celulares. En el lado superior e inferior se valoraron las superficies, y tras el corte de la espuma los defectos internos de manera subjetiva en base a una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma sin defectos y 1 una espuma muy defectuosa. La estructura de poros (número medio de células por 1 cm) se valoró ópticamente mediante comparación con espumas de referencia en una superficie de corte.

15 Los resultados se reúnen en la Tabla 4. Se reúnen los siloxanos empleados, las formulaciones de espuma, así como la valoración óptica y la estructura de poros de las espumas.

Tabla 4: resultados de los espumados

Ejemplo	Siloxano del Ej.	Formulación de espuma	Valoración superior/inferior/interna	Células/cm
11	1	A	7/9/8	46-50
12	2	B) <sup>4</sup>	8/8/7	46-50
13	3	B) <sup>4</sup>	7/9/8	46-50
14	4	B	6/8/9	46-50
15	5	B	7/7/9	46-50
16	6	B) <sup>4</sup>	6/7/8	41-45
17	7	B	8/8/7	41-45
18	8	B	8/9/8	46-50
19	9	B	7/9/8	46-50
20	10	A	7/9/8	46-50
<sup>4</sup> la formulación de espuma se almacenó junto con el siloxano durante 3 días a 50°C antes del espumado				

Los datos de la Tabla 4 muestran que, con siloxanos según la invención en formulaciones que contienen olefinas halogenadas como agentes propulsores, se producen espumas con alta calidad. También tras el envejecimiento del

componente de polioliol ya formulado con estabilizador se obtuvo espumas sin defectos. Tal resultado no se pudo conseguir según el documento US 2009/0099272, Ejemplo 2.

- 5 La realización de los espumados se efectuó en el procedimiento de mezclado manual. A tal efecto se produjeron las formulaciones A y B descritas en la Tabla 3 con diversos siloxanos, y se pesaron en un vaso. A continuación se añadió el MDI, se agitó la mezcla de reacción con un agitador de plato de 6 cm de diámetro durante 5 segundos a 3000 rpm, y se trasladó inmediatamente a un molde de aluminio termostatzado a 50°C de 50 cm x 25 cm x 5 cm de tamaño, que estaba revestido con lámina de polietileno. En este caso, la cantidad de empleo de formulación de espuma se debía dimensionar de modo que se situara un 10 % por encima de la cantidad necesaria para la carga mínima del molde.
- 10 Un día después del espumado se analizaron los materiales celulares. En el lado superior e inferior se valoraron las superficies, y tras el corte de la espuma los defectos internos de manera subjetiva en base a una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma sin defectos y 1 una espuma muy defectuosa. La estructura de poros (número medio de células por 1 cm) se valoró ópticamente mediante comparación con espumas de referencia en una superficie de corte.
- 15 Los resultados se reúnen en la Tabla 4. Se reúnen los siloxanos empleados, las formulaciones de espuma, así como la valoración óptica y la estructura de poros de las espumas.

Tabla 4: resultados de los espumados

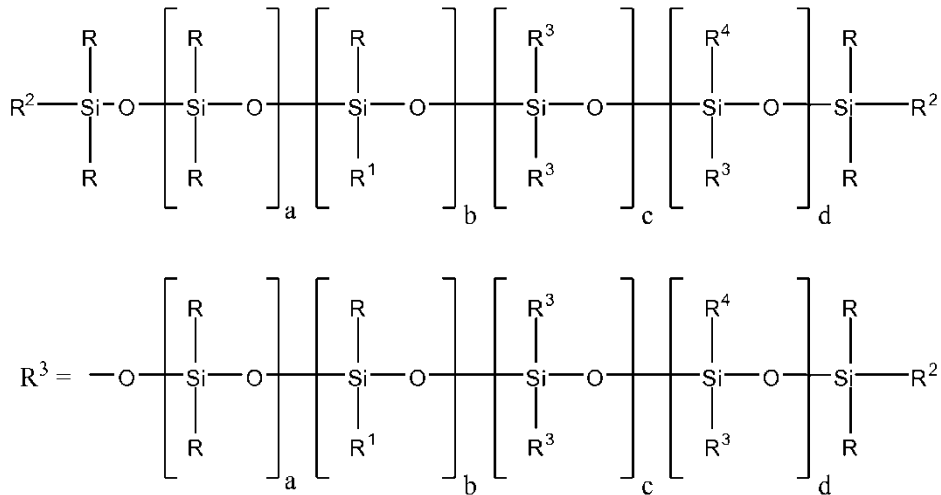
Ejemplo	Siloxano del Ej.	Formulación de espuma	Valoración superior/inferior/interna	Células/cm
11	1	A	7/9/8	46-50
12	2	B) <sup>4</sup>	8/8/7	46-50
13	3	B) <sup>4</sup>	7/9/8	46-50
14	4	B	6/8/9	46-50
15	5	B	7/7/9	46-50
16	6	B) <sup>4</sup>	6/7/8	41-45
17	7	B	8/8/7	41-45
18	8	B	8/9/8	46-50
19	9	B	7/9/8	46-50
20	10	A	7/9/8	46-50

<sup>4</sup> la formulación de espuma se almacenó junto con el siloxano durante 3 días a 50°C antes del espumado

- 20 Los datos de la Tabla 4 muestran que, con los siloxanos según la invención en formulaciones que contienen olefinas halogenadas como agentes propulsores, se producen espumas con alta calidad. También tras el envejecimiento del componente de polioliol ya formulado con estabilizador se obtuvo espumas sin defectos. Tal resultado no se pudo conseguir según el documento US 2009/0099272, Ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de espuma de poliuretano bajo empleo de compuestos que contienen al menos un agente propulsor constituido por olefinas halogenadas y al menos un siloxano de la Fórmula (I)



5

Fórmula (I)

donde

a, independientemente entre sí, es 1 a 150,

10 b, independientemente entre sí, es 1 a 30,

c, independientemente entre sí, es 0 a 5,

d, independientemente entre sí, es 0 a 5,

15 con la condición de que, por molécula de la fórmula (I), el número medio  $\sum d$  de unidades T y el número medio  $\sum c$  de unidades Q por molécula no sea mayor que 50, el número medio  $\sum a$  de unidades D por molécula no sea mayor que 2000, y el número medio  $\sum b$  de unidades siloxi que portan R<sup>1</sup> por molécula no sea mayor que 100,

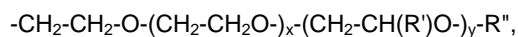
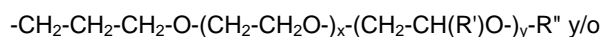
R es un resto metilo,

R<sup>2</sup>, independientemente entre sí, es R<sup>1</sup> o R,

R<sup>4</sup>, independientemente entre sí, es un resto hidrocarburo saturado con 1 a 20 átomos de C,

con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y/o R<sup>4</sup> no sea igual a R,

20 empleándose siloxanos de la Fórmula (I), donde R<sup>1</sup>, independientemente entre sí, es un resto orgánico seleccionado a partir del grupo que comprende



donde

x es 0 a 100,

y es 0 a 100,

R' es metilo, y

5 R", independientemente entre sí, significa un resto hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R" con R" = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-O-R', un grupo alquilarilo, el grupo -C(O)NH-R',

ascendiendo la proporción molar de unidades oxietileno como mínimo a 70 % de unidades oxalquileno, es decir, siendo  $x/(x+y) > 0,7$ , o ascendiendo la proporción molar de unidades oxietileno como máximo a 70 % de unidades oxalquileno, es decir, siendo  $x/(x+y) < 0,7$ , y significando R" un resto hidrógeno.

10 2.- Procedimiento para la producción de espumas de poliuretano según la reivindicación 1 bajo empleo de agentes propulsores, constituidas por olefinas fluoradas como agentes propulsores y siloxanos de la Fórmula (I), donde

a, independientemente entre sí, es 1 a 150,

b, independientemente entre sí, es 1 a 30,

c, independientemente entre sí, es  $> 0$  a 4,

d, independientemente entre sí, es  $> 0$  a 4,

15 con la condición de que, por molécula de la fórmula (I), el número medio  $\sum d$  de unidades T y el número medio  $\sum c$  de unidades Q por molécula no sea mayor que 20 respectivamente, el número medio  $\sum a$  de unidades D por molécula no sea mayor que 1500, y el número medio  $\sum b$  de unidades siloxi que portan R<sup>1</sup> por molécula no sea mayor que 50.

3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, siendo al menos 10 % del resto R<sup>2</sup> igual a R<sup>1</sup>.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, empleándose siloxanos de la Fórmula (I) en los que, en media estadística, se suprime como máximo 50 %, preferentemente como máximo 45 %, de modo especialmente preferente como máximo 40 % del peso molecular medio total de siloxano en el peso molecular sumado de todos los restos R<sup>1</sup> en el siloxano, en caso dado diferentes.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo R = metilo y siendo el cociente a/b al menos igual a siete.

25 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo en R<sup>1</sup> y=0 y no siendo R" hidrógeno.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, siendo  $\sum c + \sum d < 1$ .

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, siendo  $\sum c + \sum d \geq 1$ .

9.- Espuma de poliuretano producida según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.

10.- Espuma de poliuretano según la reivindicación 9, caracterizado por que es de células cerradas.

30 11.- Espuma de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizada por que la espuma de poliuretano es una espuma dura de poliuretano, una espuma blanda de poliuretano, una espuma viscoelástica, una espuma HR, una espuma de poliuretano semidura, una espuma de poliuretano termomoldeable, o una espuma integral.

35 12.- Empleo de las espumas de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11 en y/o como aislamiento de neveras, placas aislantes, elementos tipo sandwich, aislamiento de tubos, espuma de pulverización, espuma en bote de 1 y 1,5 componentes, imitación de madera, espuma de moldeo, espuma de envasado, colchones, acolchados de muebles, acolchado de asientos de automóviles, reposacabezas, paneles de instrumentos, revestimiento interno de automóviles, techo de automóviles, material de absorción acústica, volante,

suela de zapato, espuma para el reverso de alfombras, espuma filtrante, espuma de sellado y pegamento, o para la fabricación de productos correspondientes.