

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 220**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5425** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/16** (2006.01)  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08K 5/5419** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2019 PCT/EP2019/085263**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2020 WO20144003**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2019 E 19824290 (1)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 3908617**

54 Título: **Producción de espuma rígida de poliuretano**

30 Prioridad:

**07.01.2019 EP 19150460**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.11.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GLOS, MARTIN;  
GRIMMINGER, JOBST y  
FERENZ, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 987 220 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

Producción de espuma rígida de poliuretano

5 La presente invención se encuentra en el campo de las espumas rígidas de poliuretano. En particular, se refiere a la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante el uso de compuestos específicos de siloxano, así como adicionalmente al uso de las espumas que se han producido con los mismos.

10 En el contexto de la presente invención se entiende por poliuretano (PU) en particular un producto que puede obtenerse mediante reacción de poliisocianatos y polioles o, respectivamente, compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano, también se pueden formar otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, uretdionas, carbodiimidias, isocianuratos, alofanatos, biurets, ureas y/o uretíminas. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención, por PU se entiende tanto poliuretano como poliisocianurato, poliureas y productos de reacción de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, carbodiimida, alofanato, biuret y uretímina. En el contexto de la presente invención se entiende por espuma de poliuretano (espuma de PU) en particular una espuma que se obtiene como producto de reacción basado en poliisocianatos y polioles o, respectivamente, compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano que le da nombre, también se pueden formar otros grupos funcionales tales como, por ejemplo, alofanatos, biurets, ureas, carbodiimidias, uretdionas, isocianuratos o uretíminas.

20 En la producción de espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato se utilizan aditivos estabilizadores de celda, que deben garantizar una estructura de espuma de celdas finas, uniforme y con pocos defectos y que, por lo tanto, deben tener una influencia esencialmente positiva sobre las propiedades de uso, en particular en la capacidad de aislamiento térmico, de la espuma rígida. Los tensioactivos a base de siloxanos modificados con poliéter son particularmente eficaces y, por lo tanto, representan el tipo preferido de estabilizadores de espuma.

25 Ya se han publicado varias publicaciones relacionadas con el uso de aditivos basados en siloxano. A este respecto, los estabilizadores de espuma de polietersiloxano (PES) se utilizan generalmente para aplicaciones de espuma rígida.

30 El documento EP 0 570 174 B1 describe polietersiloxanos que son adecuados para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante el uso de agentes de expansión orgánicos, en particular fluoroclorocarbonos tales como CFC-11.

35 En el documento EP 0 533 202 A1 se describen polietersiloxanos que portan restos de poli(óxidos de alquileo) unidos a SiC y que son adecuados en el caso de que se utilicen hidroclo fluorocarburos, tales como, por ejemplo, HCFC-123, como agentes de expansión.

40 El documento EP 0 877 045 B1 describe estructuras análogas para este procedimiento de producción, que se diferencian de los estabilizadores de espuma mencionados en primer lugar por su peso molecular comparativamente superior y por la combinación de dos sustituyentes de poliéter en la cadena de siloxano.

45 El documento EP1544235 describe siloxanos modificados con poliéter típicos para aplicaciones de espuma rígida de PU. En este caso se utilizan siloxanos con 60 a 130 átomos de Si y diferentes sustituyentes de poliéter R, cuyo peso molecular mixto es de 450 a 1000 g/mol y cuyo contenido en óxido de etileno es del 70 al 100% en moles.

En el documento CN103055759, se describen siliconas modificadas con poliéter que dan como resultado una apertura de celda mejorada. Se encuentran presentes al menos 18 unidades de Si en el siloxano y se utilizan varios tipos de cadenas laterales para la modificación.

50 El documento EP 1873209 describe siloxanos modificados con poliéter para la producción de espumas rígidas de PU con propiedades ignífugas mejoradas. Los siloxanos contienen de 10 a 45 átomos de Si y las cadenas laterales de poliéter están constituidas en al menos el 90% por unidades de óxido de etileno.

55 El documento EP 2465891 A1 describe siloxanos modificados con poliéter, en los que algunas cadenas laterales de poliéter portan grupos OH. Los siloxanos contienen al menos 10 átomos de Si.

El documento EP 2465892 A1 describe siloxanos modificados con poliéter, en los que las cadenas laterales de poliéter portan principalmente grupos terminales OH secundarios. También en este caso los siloxanos contienen al menos 10 átomos de Si.

60 En el documento DE 3234462 se describen siloxanos para su uso en espuma flexible, especialmente espuma moldeada flexible. A este respecto se describen combinaciones de siloxanos modificados con poliéter (PES) y polidimetilsiloxanos, en las que el PES contiene de 4 a 15 unidades de Si. En este documento no se describe su uso en espuma rígida.

65

Los siloxanos que no contienen modificación de poliéter se conocen principalmente como aditivos en espuma de poliuretano flexible, especialmente en espuma moldeada.

5 Ejemplos de los mismos se encuentran en el documento DE 2533074 A1, que describe polidimetilsiloxano para espuma flexible, con longitudes de cadena de hasta  $N = 12$ , el documento EP1095968A1, que describe polidimetilsiloxanos para espuma flexible con preferentemente 7-9 átomos de Si, el documento DE4444898 C1, que describe la producción de espumas frías con siloxanos modificados con alquilarilo que contienen entre 5 y 16 átomos de Si. El documento DE 3215317 C1 describe la producción de espumas frías con siloxanos, que se modifican con alicíclico éter y a continuación se hacen reaccionar con aminas. También en este caso los siloxanos contienen como  
10 máximo 10 átomos de Si. El documento EP0258600A2 describe espumas frías con siloxanos modificados con cloropropilo con 3-20 unidades de Si y 1-8 modificaciones de cadena lateral.

Sin embargo, ninguno de estos documentos describe el uso en espuma rígida de PU.

15 El documento EP2368927A1 describe la producción de espuma rígida de PU mediante el uso de  $CO_2$  como agente de expansión y dos tipos diferentes de poliéoles, uno a base de resinas fenólicas, producido a partir de novolacas y óxidos de alquilenos, y otro a base de aminapoliéoles aromáticos, producido mediante alcoxilación de aminas aromáticas. Además de los PES habituales, también se pueden utilizar polidimetilsiloxanos tales como, en particular, hexametildisiloxano.

20 El documento WO 2015/101497 A1 divulga una composición para la producción de espumas rígidas de PU sin defectos, que se caracteriza por un comportamiento de pulverización mejorado, conteniendo la composición dos polisiloxanos modificados con poliéter de diferente hidrofiliidad.

25 El documento WO 2017/220332 A1 divulga una composición para la producción de espumas rígidas de PU, que contiene un polisiloxano modificado con poliéter con un contenido definido de unidades de siloxano, así como un hidrocarburo de bajo punto de ebullición como agente de expansión.

30 El documento US 5.852.065 divulga una composición para producir espumas de PU que contiene un abridor de celdas a base de polisiloxano.

35 El documento US 4.751.251 divulga una composición para producir espumas rígidas de PU que contiene un polisiloxano modificado con poliéter y un aditivo adicional que no está basado en polisiloxanos, por ejemplo sulfonatos, amidas o alcoholes de ácidos grasos etoxilados.

El objetivo de la presente invención era proporcionar espumas rígidas de poliuretano o, respectivamente, poliisocianurato que tuvieran propiedades de uso particularmente ventajosas, tales como, en particular, una baja conductividad térmica y/o una buena calidad superficial.

40 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el uso combinado de polialquilsiloxanos (PAS) que no contienen ninguna modificación de poliéter y siloxanos modificados con poliéter (PES) permite lograr este objetivo, ya que con los mismos se obtienen espumas rígidas con propiedades de uso mejoradas (tales como, en particular, valores  $\lambda$ ). En particular, se posibilita una baja conductividad térmica y/o una buena calidad superficial. Se posibilita una buena densidad de celdas finas. Se pueden reducir los defectos de la espuma.

45 Con los aditivos según la invención se pueden producir con mayor calidad productos basados en espuma rígida de PU, tales como, por ejemplo, paneles de aislamiento o refrigeradores, y/o se pueden hacer más eficaces los procesos de producción.

50 Incluso una adición muy pequeña de polialquilsiloxanos según la invención permite mejoras correspondientes en combinación con siloxanos modificados con poliéter. Los polialquilsiloxanos según la invención no contienen ninguna modificación de poliéter.

55 Según una forma de realización preferida de la invención, los polialquilsiloxanos según la invención contienen menos de 20, preferentemente menos de 15, de forma particularmente preferida menos de 11 átomos de Si.

Según una forma de realización preferida de la invención, los polialquilsiloxanos según la invención se utilizan en combinación con siloxanos modificados con poliéter en una relación en masa de 1:5 a 1:200.

60 Como siloxanos modificados con poliéter se pueden utilizar las estructuras conocidas según el estado de la técnica que son adecuadas para la producción de espumas de PU rígidas. Estas son conocidos por los expertos en la técnica.

65 Según una forma de realización preferida de la invención, los polialquilsiloxanos y los siloxanos modificados con poliéter según la invención se pueden añadir por separado o en forma de mezcla a la masa que se va a espumar.

Si los polialquilsiloxanos según la invención se añaden por separado, la adición se realiza preferentemente en un medio portador (disolvente). Como medios portadores se consideran, por ejemplo, glicoles, alcoxiatos o aceites de origen sintético y/o natural.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, los polialquilsiloxanos según la invención tienen la fórmula (1):

$$M_a D_b T_c Q_d \quad (\text{Fórmula 1})$$

$$M = R^{11}R^{12}R^{13}SiO_{1/2}$$

10  $D = R^{14}R^{15}SiO_{2/2}$

$$T = R^{16}SiO_{3/2}$$

15  $Q = SiO_{4/2}$

$R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  = restos hidrocarburo iguales o diferentes con 1 a 12 átomos de carbono, estando los restos hidrocarburo opcionalmente sustituidos con heteroátomos, excluyendo el oxígeno, o H,

20 preferentemente restos hidrocarburo iguales o diferentes con 1 - 8 átomos de carbono, estando los restos hidrocarburo opcionalmente sustituidos con heteroátomos, excluyendo el oxígeno, o H,

siendo particularmente preferidos los restos: fenilo-,  $CH_3$ -,  $CH_3CH_2$ -,  $CH_2CH$ -  $ClCH_2CH_2CH_2$ - y H-.

25  $a = 2-6$

$$b = 0-8$$

$$c = 0-4$$

30  $d = 0-2$

con la condición de que  $a + b + c + d < 20$ , preferentemente  $< 15$ , de forma particularmente preferida  $< 11$ .

35 Preferentemente  $c + d > 0,5$ , de forma particularmente preferida  $c + d \geq 1$ .

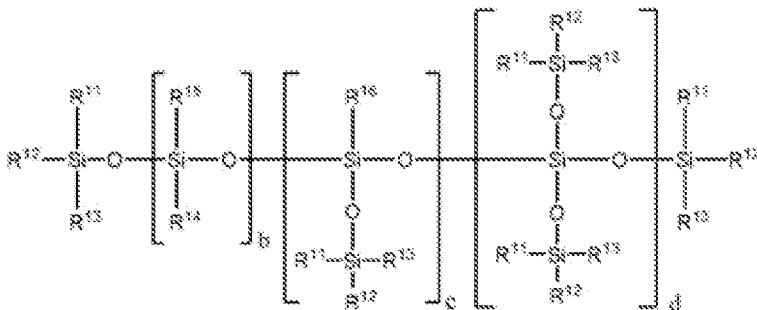
En otra forma de realización particularmente preferida,  $d = 0$  y  $c > 0,5$ , en particular  $d = 0$  y  $c$  es superior o igual a 1.

En otra forma de realización preferida,  $c + d < 0,5$ , de forma particularmente preferida  $c + d < 0,1$

40 En otra forma de realización preferida,  $R^{16}$  es diferente de  $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$  y  $R^{15}$ .

En otra forma de realización preferida,  $R^{11}, R^{12}, R^{13}$  son diferentes, de modo que la unidad M presente en el siloxano porta dos o tres restos diferentes.

45 Los polialquilsiloxanos preferidos se ajustan a la fórmula 2:

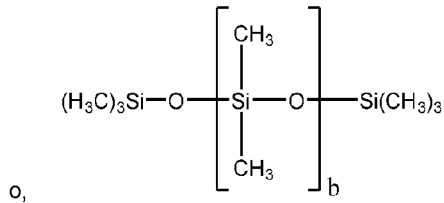


Fórmula 2.

50 en la que  $R^{11}$  a  $R^{16}$ , así como  $b, c, d$ , son tal como se ha indicado anteriormente.

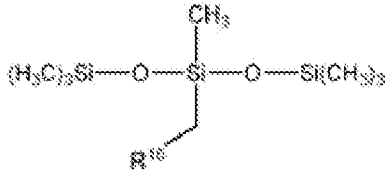
Los polialquilsiloxanos preferidos de fórmula 2 se ajustan a las fórmulas 3 o 4:



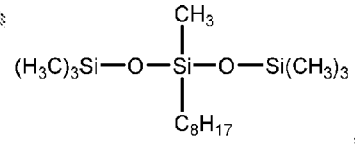
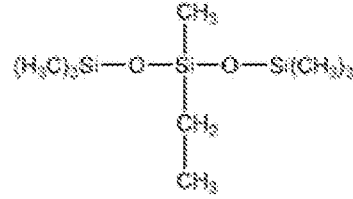


o,

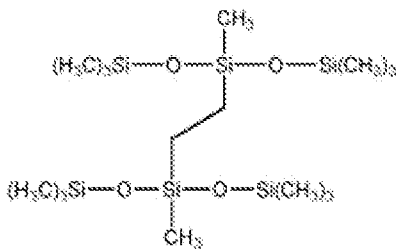
siendo b tal como se ha indicado anteriormente, o



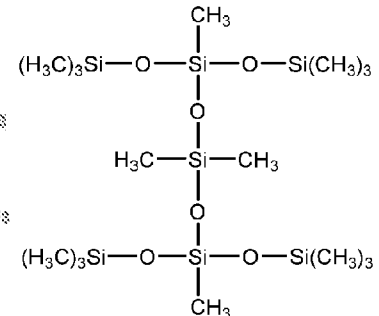
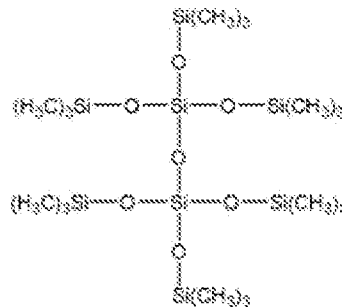
o



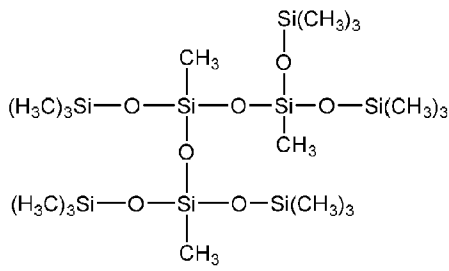
o



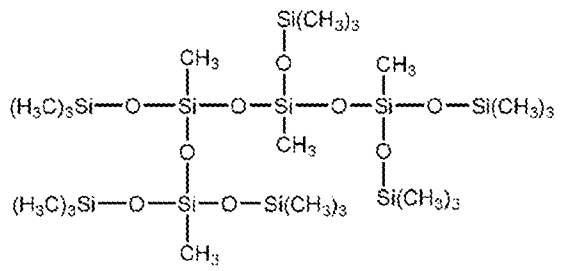
o



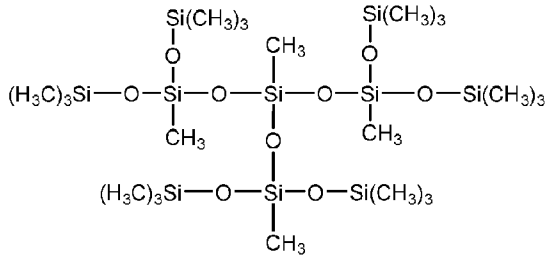
o



o



o



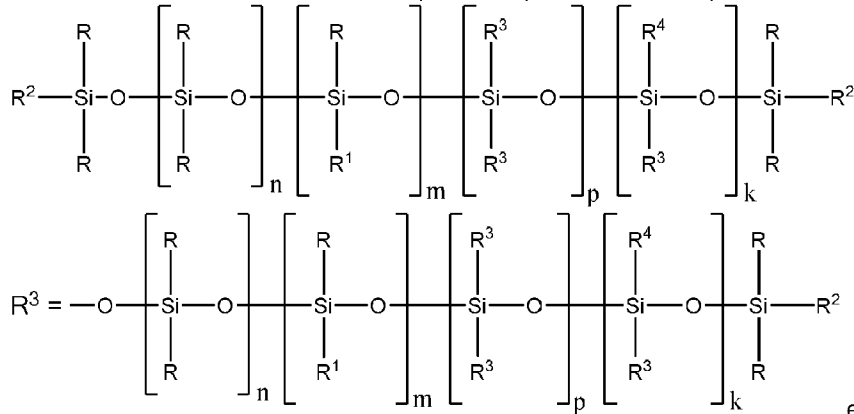
5

Los siloxanos modificados con poliéter se describen con más detalle a continuación.

En principio se pueden utilizar todos los siloxanos modificados con poliéter conocidos por el estado de la técnica.

10

Los siloxanos modificados con poliéter preferidos se pueden describir con la fórmula siguiente:



en la que

5 n

es independientemente de 0 a 500, preferentemente de 1 a 300 y en particular de 2 a 150,

10 m

es independientemente de 0 a 60, preferentemente de 1 a 50 y en particular de 1 a 30,

p

15

es independientemente de 0 a 10, preferentemente 0 o > 0 a 5,

k

20

es independientemente de 0 a 10, preferentemente 0 o > 0 a 5,

con la condición de que por molécula de fórmula (1), el número promedio  $\Sigma k$  de unidades T y el número promedio  $\Sigma p$  de unidades Q por molécula no sea en cada caso superior a 50, el número promedio  $\Sigma n$  de unidades D por molécula no sea superior a 2000 y el número promedio  $\Sigma m$  de unidades siloxi que portan R<sup>1</sup> por molécula no sea superior a 100,

25 R

es, independientemente, al menos un resto del grupo de restos hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados, alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, con 1 a 20 átomos de C, pero preferentemente un resto metilo,

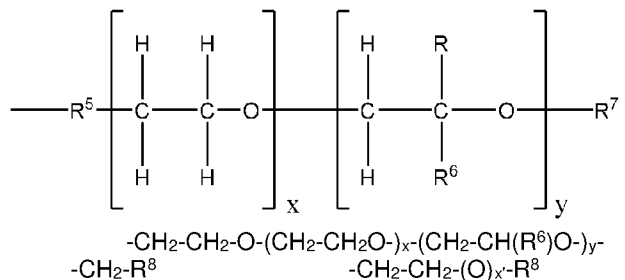
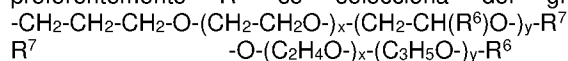
30 R<sup>2</sup>

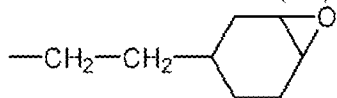
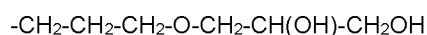
es, independientemente, R<sup>1</sup> o R,

35 R<sup>1</sup>

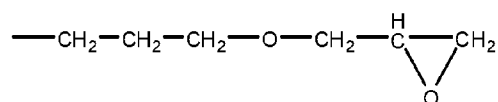
es diferente de R y es, independientemente, un resto orgánico y/o un resto poliéter,

40 preferentemente R<sup>1</sup> se selecciona del grupo:





o es



x

5 es de 0 a 100, preferentemente > 0, en particular de 1 a 50,

x'

10 es 0 o 1,

y

15 es de 0 a 100, preferentemente > 0, en particular de 1 a 50,

R<sup>6</sup>

20 independientemente representa un grupo alquilo o arilo dado el caso sustituido, por ejemplo con restos alquilo, restos arilo o restos haloalquilo o haloarilo, con 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo estar presentes dentro de un resto R<sup>1</sup> y/o de una molécula de fórmula (1) sustituyentes R<sup>1</sup> diferentes entre sí, y

R<sup>7</sup>

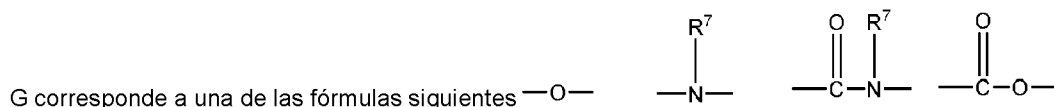
25 independientemente representan un resto hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R<sup>8</sup> con R<sup>8</sup> = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>-OR<sup>6</sup>, un grupo alquilarilo, tal como, por ejemplo, un grupo bencilo, o un grupo -C(O)NH-R<sup>6</sup>,

R<sup>8</sup>

30 es un resto hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, dado el caso sustituido, por ejemplo sustituido con halógenos, con de 1 a 50, de forma preferida de 9 a 45, preferentemente de 13 a 37 átomos de C,

R<sup>5</sup>

35 es  $-\text{D}-\text{G}_z-$  en la que D es un resto hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, dado el caso sustituido, por ejemplo con heteroátomos tales como O, N o halógeno, saturado o insaturado, con de 2 a 50, preferentemente de 3 a 45, preferentemente de 4 a 37 átomos de C,



z puede ser igual a 0 o 1,

en la que

45 R<sup>1</sup>

también puede ser un puente en el sentido de que dos o tres estructuras de siloxano de fórmula (1) pueden unirse entre sí a través de R<sup>1</sup>, en cuyo caso R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup> son grupos correspondientemente bifuncionales, es decir iguales a R<sup>5</sup>,

50

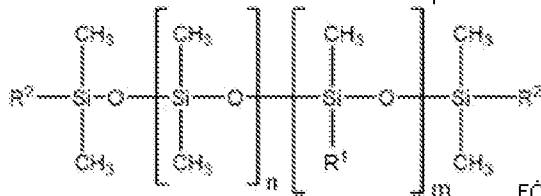
R<sup>4</sup>

55 puede ser independientemente R, R<sup>1</sup> y/o un resto orgánico, saturado o insaturado, funcionalizado, sustituido con heteroátomos, seleccionado del grupo de restos alquilo, arilo, cloroalquilo, cloroarilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, acriloxiarilo, acriloxialquilo, metacriloxialquilo, metacriloxipropilo o vinilo,

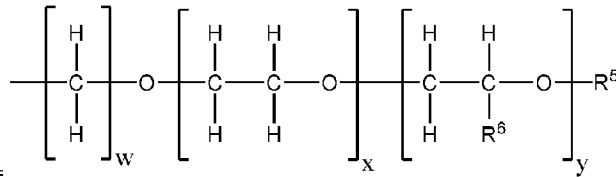
con la condición de que al menos un sustituyente de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> no sea igual a R.

R<sup>3</sup> representa las cadenas laterales de siloxano que pueden estar formadas por unidades T y Q. Como no es posible controlar exactamente dónde se encuentran estas ramificaciones, en la fórmula (1) para R<sup>3</sup> aparece de nuevo R<sup>3</sup>. Por lo tanto, pueden obtenerse estructuras hiperramificadas, como sucede, por ejemplo, en el caso de dendrímeros.

5 Los siloxanos modificados con poliéter particularmente preferidos se ajustan a la fórmula 5



FÓRMULA 5 en la que



R<sup>1</sup> iguales o diferentes =

o un resto alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>,

R<sup>2</sup> iguales o diferentes = -CH<sub>3</sub> o R<sup>1</sup>,

n+m+2 = de 10 a 150, preferentemente de 25 a 120,

m = de 0 a 25, preferentemente de 0,5 a 15,

w = de 2 a 10, preferentemente 3,

x + y = de 1 a 30, preferentemente de 5 a 25,

R<sup>6</sup> = iguales o diferentes -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o restos fenilo,

R<sup>5</sup> = iguales o diferentes H, restos alquilo o acilo, preferentemente -H, -CH<sub>3</sub> o -COCH<sub>3</sub>, en los que debe estar presente al menos un resto con x+y superior a 3. En una forma de realización preferida, al menos un resto es R<sup>2</sup> igual a R<sup>1</sup>.

En otra forma de realización preferida de la invención se utilizan siloxanos modificados con poliéter de la fórmula 5, constituyendo la proporción molar de unidades de oxietileno al menos el 70% de las unidades de oxalquileno, es decir  $x/(x+y) > 0,7$ . También puede ser ventajoso que la cadena de polioxialquileno porte de forma terminal un hidrógeno o un grupo metilo y al mismo tiempo la proporción molar de unidades de oxietileno sea como máximo el 70% de las unidades de oxalquileno, es decir  $x/(x+y) < 0,7$  y R<sup>5</sup> signifique un resto hidrógeno o metilo.

En otra forma de realización preferida de la invención se utilizan polietersiloxanos de la fórmula (5) en los que en la hidrosililación se utilizan, entre otros compuestos, olefinas, como resultado de lo cual R<sup>1</sup> consiste en al menos el 10% en moles, preferentemente al menos el 20% en moles, de forma particularmente preferida al menos el 40% en moles en CH<sub>2</sub>-R<sup>8</sup>, en el que R<sup>8</sup> es un hidrocarburo lineal o ramificado con 9 a 17 átomos de carbono.

En otra forma de realización preferida de la invención se utilizan polietersiloxanos de la fórmula (5) en los que las posiciones terminales, también denominadas alfa y omega, del siloxano se encuentran al menos parcialmente funcionalizadas con restos R<sup>1</sup>. A este respecto, se encuentran funcionalizadas al menos el 10% en moles, preferentemente al menos el 30% en moles, de forma particularmente preferida al menos el 50% en moles de las posiciones terminales con restos R<sup>1</sup>.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención se utilizan polietersiloxanos de la fórmula (5) en los que en promedio estadístico como máximo el 50%, preferentemente como máximo el 45%, de forma particularmente preferida como máximo el 40% del peso molecular promedio total del siloxano corresponde a la suma de la masa molecular de todos los restos R<sup>1</sup>, dado el caso diferentes, presentes en el siloxano.

En otra forma de realización preferida de la invención se utilizan polietersiloxanos de la fórmula (5), estando presente el número de elementos estructurales con el índice n en mayor número que los elementos estructurales con el índice m, de tal manera que el cociente n/m sea al menos igual a 4, preferentemente superior a 6, de forma particularmente preferida superior a 7.

Los polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter según la invención también se pueden utilizar como parte de composiciones con diferentes medios portadores. Como medios portadores se consideran, por ejemplo, glicoles, alcoxilatos o aceites de origen sintético y/o natural. A una forma de realización preferida de la invención corresponde que la proporción total en masa de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter según la invención en la espuma de poliuretano acabada sea del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3% en peso.

En una forma de realización preferida de la invención, se utilizan las siguientes combinaciones de PAS y PES:

- a) PAS de la fórmula 3 con  $c + d > 0,5$  en combinación con PES de la fórmula 5, en la que el cociente  $n/m$  es al menos igual a 4, preferentemente superior a 6, de forma particularmente preferida superior a 7.
- b) PAS de la fórmula 3 con  $c + d > 0,5$  en combinación con PES de la fórmula 5, en la que en promedio estadístico como máximo el 50%, preferentemente como máximo el 45%, de forma particularmente preferida como máximo el 40% del peso molecular promedio total del siloxano corresponde a la suma de la masa molecular de todos los restos  $R^1$ , dado el caso diferentes, presentes en el siloxano.
- c) PAS de la fórmula 3 con  $c + d > 0,5$  en combinación con PES de la fórmula 5, en la que la cadena de polioxialquilenos porta de forma terminal un hidrógeno o un grupo metilo y al mismo tiempo la proporción molar de unidades de oxietileno representa como máximo el 70% de las unidades de oxalquilenos, es decir,  $x/(x+y) < 0,7$  y  $R^5$  significa un resto hidrógeno o metilo.
- d) PAS de la fórmula 3 con  $c + d < 0,5$ , de forma particularmente preferida  $c + d < 0,1$  en combinación con PES de la fórmula 5, en la que el cociente  $n/m$  es al menos igual a 4, preferentemente superior a 6, de forma particularmente preferida superior a 7.
- e) PAS de la fórmula 3 con  $c + d < 0,5$ , de forma particularmente preferida  $c + d < 0,1$  en combinación con PES de la fórmula 5, en la que en promedio estadístico como máximo el 50%, preferentemente como máximo el 45%, de forma particularmente preferida como máximo el 40% del peso molecular promedio total del siloxano corresponde a la suma de la masa molecular de todos los restos  $R^1$ , dado el caso diferentes, presentes en el siloxano, o
- f) PAS de la fórmula 3 con  $c + d < 0,5$ , de forma particularmente preferida  $c + d < 0,1$  en combinación con PES de la fórmula 5, en la que la cadena de polioxialquilenos porta de forma terminal un hidrógeno o un grupo metilo y al mismo tiempo la proporción molar de unidades de oxietileno representa como máximo el 70% de las unidades de oxalquilenos, es decir  $x/(x+y) < 0,7$  y  $R^5$  significa un resto hidrógeno o metilo.

Las combinaciones de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter según la invención también se denominan en lo sucesivo "mezcla", independientemente de si los dos componentes se alimentan por separado o conjuntamente a la mezcla de reacción para la producción de la espuma rígida de PU.

Otro objeto de la presente invención es una composición adecuada para producir espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, que contiene al menos un componente de isocianato, al menos un componente de polioliol, al menos un estabilizador de espuma, al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, agua y/o agente de expansión y, dado el caso, al menos un material ignífugo y/u otros aditivos, que está caracterizada por que como estabilizador de espuma está presente una mezcla de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter según la invención, un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, mediante la aplicación de estas composiciones y las espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato que se pueden obtener de esta forma.

La presente invención también se refiere al uso de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato según la invención como placas aislantes y materiales aislantes, así como a un aparato de refrigeración que presenta como material aislante una espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato según la invención.

La mezcla de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter según la invención tiene la ventaja de que con la misma se pueden producir espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, que se caracterizan por una buena densidad de celdas finas y buenas propiedades aislantes y al mismo tiempo presentan pocos defectos de espuma.

Las composiciones preferidas según la invención, que son adecuadas para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, contienen al menos un componente de isocianato, al menos un componente de polioliol, al menos un estabilizador de espuma, al menos un catalizador de uretano y/o isocianurato, agua y/o agente de expansión y, dado el caso, al menos un material ignífugo y/u otros aditivos, y se caracterizan por que contienen al menos una mezcla según la invención de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter.

Una composición preferida según la invención contiene los ingredientes siguientes

- a) al menos un componente reactivo con isocianato, en particular polioles

b) al menos un prepolímero de poliisocianato y/o de poliisocianato

5 c) (opcionalmente) un catalizador que acelera o, respectivamente, controla la reacción de los polioles a) y b) con los isocianatos c).

d) una mezcla según la invención de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter

10 e) uno o más agentes de expansión

f) otros aditivos, cargas, materiales ignífugos, etc.

15 En la composición según la invención, la proporción en masa de la mezcla de siloxanos según la invención (es decir, polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter) d) con respecto a 100 partes en masa del componente de poliol a) es preferentemente de 0,1 a 10 pphp, preferentemente de 0,5 a 5 pphp y de forma particularmente preferida de 1 a 3 pphp.

20 Los polioles adecuados como componente de poliol a) en el contexto de la presente invención son todas las sustancias orgánicas con uno o varios grupos reactivos con isocianato, preferentemente grupos OH, y sus preparaciones. Polioles preferidos son todos los polieterpolioles y/o poliesterpolioles y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo que se utilizan habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en particular revestimientos de poliuretano, elastómeros de poliuretano o también espumas, en particular polieterpolicarbonatopolioles y/o polioles de origen natural, denominados "polioles basados en aceite natural" (NOP). Los polioles poseen habitualmente una funcionalidad de 1,8 a 8 y pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 500 a 15.000. Se utilizan habitualmente polioles con índices de OH en el intervalo de 10 a 1.200 mg de KOH/g.

30 Los polieterpolioles pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileno en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos o aminas como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora que contiene preferentemente 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos unidos o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileno en presencia de ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, pentacloruro de antimonio o eterato de trifluoruro de boro o mediante catálisis de cianuro bimetalico. Los óxidos de alquileno adecuados contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileno. Ejemplos son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno; preferentemente se utilizan óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno se pueden utilizar individualmente, acumulativamente, en bloques, en alternancia uno tras otro o en forma de mezclas. Como moléculas iniciadoras se utilizan en particular compuestos con al menos 2, preferentemente de 2 a 8, grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula. Como moléculas iniciadoras pueden utilizarse, por ejemplo, agua, alcoholes di-, tri- o tetrahidroxílicos tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, aceite de ricino, etc., polioles polifuncionales superiores, en particular compuestos de azúcar tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles tales como, por ejemplo, productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, así como melamina o aminas tales como anilina, EDA, TDA, MDA y PMDA, de forma particularmente preferida TDA y PMDA. La elección de la molécula iniciadora adecuada depende del campo de aplicación respectivo del polieterpoliol resultante en la producción de poliuretano.

45 Los poliesterpolioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos polivalentes, preferentemente con 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico y ácido fumárico. Ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos. Los poliesterpolioles se obtienen mediante condensación de estos ácidos carboxílicos polivalentes con alcoholes polivalentes, preferentemente dioles o trioles con 2 a 12, de forma particularmente preferida con 2 a 6 átomos de carbono, de forma preferida trimetilolpropano y glicerina.

50 En una forma de realización particularmente preferida se emplean poliesterpolioles a base de ácidos carboxílicos aromáticos en más de 50 pphp, preferentemente en más de 70 pphp, con respecto a 100 partes en masa del componente de poliol.

60 En otra forma de realización particularmente preferida no se utilizan polioles a base de resinas fenólicas producidas a partir de novolacas y óxidos de alquileno, ni polioles a base de aminapolioles aromáticos, obtenidos mediante alcoxilación de aminas aromáticas, es decir que en esta forma de realización preferida se utilizan menos de 20 pphp, preferentemente menos de 10 pphp, en particular menos de 2 pphp, y de la forma más ventajosamente absolutamente ningún poliol a base de resinas fenólicas producidas a partir de novolacas y óxidos de alquileno, y absolutamente ningún poliol a base de aminapolioles aromáticos producidos mediante alcoxilación de aminas aromáticas.

65 Los polieterpolicarbonatopolioles son polioles que contienen dióxido de carbono unido como carbonato. Dado que el dióxido de carbono se produce en grandes cantidades como subproducto de muchos procesos en la industria química,

el uso de dióxido de carbono como comonomero en las polimerizaciones de óxido de alquileno es de particular interés desde una perspectiva comercial. La sustitución parcial de los óxidos de alquileno en los polioles por dióxido de carbono tiene el potencial de reducir significativamente el coste de producción de polioles. Además, el uso de CO<sub>2</sub> como comonomero es ecológicamente muy ventajoso, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero en un polímero. La producción de polieterpolicarbonatopolioles mediante la adición de óxidos de alquileno y dióxido de carbono a sustancias de partida con funcionalidad H mediante el uso de catalizadores se conoce desde hace mucho tiempo. A este respecto, se pueden utilizar varios sistemas catalíticos: la primera generación la constituyen sales heterogéneas de zinc o aluminio, tales como las que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 3900424 o US-A 3953383. Además, se han utilizado con éxito complejos metálicos mononucleares y binucleares para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y óxidos de alquileno (documentos WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 o WO 2011/163133). La clase más importante de sistemas catalíticos para la copolimerización de dióxido de carbono y óxidos de alquileno son los catalizadores de cianuro bimetálico, también conocidos como catalizadores DMC (documentos US-A 4500704, WO 2008/058913). Los óxidos de alquileno y sustancias de partida con funcionalidad H adecuados son aquellos que también se utilizan para la producción de polieterpolioles exentos de carbonatos, tal como se ha descrito anteriormente.

Los polioles basados en materias primas renovables "polioles basados en aceite natural" (NOP) para la producción de espumas de poliuretano son, debido a la disponibilidad limitada a largo plazo de recursos fósiles, concretamente petróleo, carbón y gas, y en el contexto del aumento de los precios del petróleo crudo, cada vez más interesantes y ya se han descrito varias veces en dichas solicitudes (documentos WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1678232). Actualmente se encuentran disponibles en el mercado una serie de estos polioles de diversos fabricantes (documentos WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). Dependiendo de la materia prima base (por ejemplo aceite de soja, aceite de palma o aceite de ricino) y del procesamiento posterior de la misma, se producen polioles con diferentes propiedades. A este respecto, esencialmente se pueden distinguir dos grupos: a) polioles a base de materias primas renovables, que se modifican hasta el punto de que puede utilizarse el 100% para la producción de poliuretanos (documentos WO2004/020497, US2006/0229375); b) polioles a base de materias primas renovables que, debido a su procesamiento y propiedades, solo pueden sustituir en una determinada medida al polioliol de origen petroquímico (documento WO2009/058367).

Otra clase de polioles que se pueden utilizar son los denominados polioles de carga (polioles poliméricos). Estos se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas con un contenido de sólidos de hasta el 40% o superior en una distribución dispersa. Se pueden utilizar los polioles SAN, PHD y PIPA, entre otros. Los polioles SAN son polioles altamente reactivos que contienen un copolímero dispersado a base de estireno/acrilonitrilo (SAN). Los polioles PHD son polioles altamente reactivos que también contienen poliurea en forma dispersada. Los polioles PIPA son polioles altamente reactivos que contienen un poliuretano, por ejemplo formado mediante la reacción *in situ* de un isocianato con una alcanolamina en un polioliol convencional, en forma dispersada.

Otra clase de polioles que se pueden utilizar son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de polioliol con isocianato en una relación molar preferentemente de 100:1 a 5:1, preferentemente de 50:1 a 10:1. Dichos prepolímeros se preparan preferentemente disueltos en polímero, correspondiendo preferentemente el polioliol al polioliol usado para producir los prepolímeros.

Una relación preferida de isocianato y polioliol, expresada como índice de la formulación, es decir, como relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato (por ejemplo, grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se encuentra en el intervalo de 10 a 1000, preferentemente de 40 a 600. Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1:1.

En una forma de realización preferida de la invención, el índice de la formulación se encuentra en el intervalo de 150 a 550, de forma particularmente preferida de 200 a 500. Esto significa que existe un exceso significativo de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato. Esto da lugar a reacciones de trimerización de los isocianatos, que de este modo forman isocianuratos. Estos tipos de espuma también se denominan espumas de poliisocianurato (PIR) y se caracterizan por un comportamiento ignífugo mejorado, es decir, una peor combustión.

Como componentes isocianato b) se utilizan preferentemente uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Como componentes de polioliol se utilizan preferentemente uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos con isocianato.

Los isocianatos adecuados como componentes de isocianato en el contexto de la presente invención son todos los isocianatos que contienen al menos dos grupos isocianato. En general se pueden utilizar todos los isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y preferentemente aromáticos conocidos de por sí. De forma particularmente preferida se utilizan isocianatos en un intervalo del 60 al 200% en moles con respecto a la suma de los componentes que consumen isocianato.

Como ejemplos se pueden mencionar a este respecto diisocianatos de alquileno con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileno, tales como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de

2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,3- y 1-4-diisocianato de ciclohexano y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetilo-5-isocianato-metil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o, de forma abreviada, IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotolueno y las mezclas isoméricas correspondientes, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) y las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de naftaleno, diisocianato de dietiltolueno, mezclas de 2,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano (MDI) y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de tolueno (TDI). Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos se pueden utilizar individualmente o en forma de mezclas. También se pueden utilizar los correspondientes "oligómeros" de los diisocianatos (trímero IPDI a base de isocianurato, biurets, uretdionas). Además es posible el uso de prepolímeros a base de los isocianatos mencionados anteriormente.

También es posible utilizar isocianatos modificados mediante la incorporación de uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

Poliisocianatos orgánicos particularmente adecuados y, por lo tanto, particularmente preferidos, son diferentes isómeros de diisocianato de tolueno (2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), en forma pura o como mezclas isoméricas de diferentes composiciones), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), el denominado "MDI bruto" o "MDI polimérico" (contiene no solo los isómeros 4,4', sino también 2,4' y 2,2' del MDI y de productos con más núcleos), así como el producto dinuclear conocido como "MDI puro" constituido predominantemente por mezclas de isómeros 2,4' y 4,4' o sus prepolímeros. Ejemplos de isocianatos particularmente adecuados se enumeran, por ejemplo, en los documentos EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 y el WO 2005/085310, que se incorporan en su totalidad por referencia al presente documento.

Catalizadores c) adecuados en el contexto de la presente invención son todos los compuestos que son capaces de acelerar la reacción de isocianatos con funciones OH, funciones NH u otros grupos reactivos con isocianatos, así como con los propios isocianatos. A este respecto se pueden utilizar los catalizadores habituales conocidos del estado de la técnica, que comprenden, por ejemplo, aminas (cíclicas, acíclicas; monoaminas, diaminas, oligómeros con uno o varios grupos amino), compuestos de amonio, compuestos organometálicos y sales metálicas, preferentemente de estaño, hierro, bismuto y zinc. En particular se pueden utilizar como catalizadores mezclas de varios componentes.

Como componente d) se utilizan las mezclas de siloxanos según la invención (es decir, polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter).

Es conocido el uso de siloxanos modificados con poliéter (PES) en espumas rígidas. A este respecto, en el contexto de la presente invención se pueden utilizar todos aquellos que promueven la producción de espuma (estabilización, regulación de celdas, apertura de celdas, etc.). Estos compuestos son bien conocidos por el estado de la técnica.

Los PES correspondientes que pueden usarse en el contexto de esta invención se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos de patente: CN 103665385, CN 103657518, CN 103055759, CN 103044687, US 2008/0125503, US 2015/0057384, EP 1520870 A1, EP 1211279, EP 0867464, EP 0867465, EP 0275563. Estos documentos mencionados anteriormente se incorporan al presente documento por referencia y se consideran parte del contenido de divulgación de la presente invención.

Los polialquilsiloxanos (PAS) y siloxanos modificados con poliéter (PES) que se utilizan preferentemente según la invención ya se han descrito anteriormente.

Según otra forma de realización preferida, la cantidad total de siloxanos utilizada es tal que su proporción en masa, con respecto al poliuretano acabado, es del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3% en peso.

El uso de agentes de expansión e) es opcional, dependiendo del procedimiento de espumación que se utilice. Se pueden utilizar agentes de expansión químicos y físicos. La elección del agente de expansión depende en gran medida del tipo de sistema.

Dependiendo de la cantidad de agente de expansión utilizado, se produce una espuma de alta o baja densidad. Así, pueden producirse espumas con densidades de 5 kg/m<sup>3</sup> a 900 kg/m<sup>3</sup>. Las densidades preferidas son de 8 a 800, de forma particularmente preferida de 10 a 600 kg/m<sup>3</sup>, en particular de 30 a 150 kg/m<sup>3</sup>.

Como agentes de expansión físicos se pueden utilizar compuestos correspondientes con puntos de ebullición adecuados. También se pueden utilizar agentes de expansión químicos que reaccionan con grupos NCO con liberación de gases, tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Ejemplos de agentes de expansión son CO<sub>2</sub> licuado, nitrógeno, aire, líquidos muy volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, fluorocarburos, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, fluoroclorocarbonos, preferentemente HCFC 141b, hidrofluoroolefinas (HFO) o hidrohaleolefinas tales como, por ejemplo, 1234ze, 1234yf, 1233zd(E) o 1336mzz, compuestos que contienen oxígeno tales como formiato de metilo, acetona y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente diclorometano y 1,2- dicloroetano.

Los contenidos de agua adecuados en el contexto de la presente invención dependen de si además del agua se utilizan o no uno o más agentes de expansión. Para espumas expandidas exclusivamente con agua, los valores preferidos son normalmente de 1 a 20 pphp; si también se utilizan otros agentes de expansión, la cantidad preferida utilizada se reduce normalmente a de 0,1 a 5 pphp.

5 Como aditivos f) pueden utilizarse todas las sustancias conocidas por el estado de la técnica que se usan en la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, tales como, por ejemplo, reticulantes y alargadores de cadena, estabilizadores frente a la degradación oxidativa (los denominados antioxidantes), materiales ignífugos, tensioactivos, biocidas, aditivos refinadores de celdas, abridores de celdas, cargas sólidas, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación, espesantes, colorantes, pigmentos, pastas colorantes, fragancias, emulsionantes, etc.

15 El procedimiento según la invención para la producción de espumas de PU se puede llevar a cabo según métodos conocidos, por ejemplo mediante un procedimiento de mezclado manual o preferentemente mediante máquinas espumadoras. Si el procedimiento se realiza mediante máquinas espumadoras, se pueden utilizar máquinas de alta o baja presión. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo tanto de forma discontinua como continua.

20 Una formulación de espuma rígida de poliuretano o, respectivamente, poliisocianurato preferida en el contexto de la presente invención tiene una densidad de 5 a 900 kg/m<sup>3</sup> y posee la composición mostrada en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de una formulación de espuma rígida de poliuretano o, respectivamente, poliisocianurato preferida

Componente	Proporción en peso
Poliol	0,1 a 100
Catalizador de amina	0 a 5
Catalizador metálico	0 a 10
Poliálquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter	0,1 a 5
Agua	0,01 a 20
Agente de expansión	0 a 40
Otros aditivos (materiales ignífugos, etc.)	0 a 90
Índice de isocianato: 10 a 1000	

25 Para otras formas de realización preferidas y perfeccionamientos del procedimiento según la invención remítase también a las explicaciones anteriores con respecto a la composición según la invención.

30 Otro objeto de la invención es una espuma rígida de PU que puede obtenerse mediante el procedimiento mencionado.

Según una forma de realización preferida de la invención, la espuma rígida de poliuretano tiene una densidad de 5 a 900 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 8 a 800, de forma particularmente preferida de 10 a 600 kg/m<sup>3</sup>, en particular de 30 a 150 kg/m<sup>3</sup>.

35 La espuma rígida de poliuretano o, respectivamente, espuma rígida de PU es un término técnico establecido. La diferencia fundamental y conocida entre la espuma flexible y la espuma rígida es que la espuma flexible muestra un comportamiento elástico y, por lo tanto, la deformación es reversible. La espuma rígida, por el contrario, se deforma de forma permanente. En el contexto de la presente invención se entiende por espuma rígida de poliuretano, en particular, una espuma según la norma DIN 7726, que presenta una resistencia a la compresión según la norma DIN 53 421 / DIN EN ISO 604 ventajosamente  $\geq 20$  kPa, preferentemente  $\geq 80$  kPa, de forma preferida  $\geq 100$  kPa, de forma más preferida  $\geq 150$  kPa, de forma particularmente preferida  $\geq 180$  kPa. Además, la espuma rígida de poliuretano según la norma DIN ISO 4590 presenta ventajosamente una densidad de celdas cerradas superior al 50%, preferentemente superior al 80% y de forma particularmente preferida superior al 90%.

45 Las espumas rígidas de PU según la invención se pueden utilizar como, o para la producción de, materiales aislantes, preferentemente placas aislantes, frigoríficos, espumas aislantes, revestimientos para tejados, espumas para embalaje o espumas en aerosol.

50 Especialmente en las industrias de almacenamiento en frío, equipos de refrigeración y electrodomésticos; por ejemplo para la fabricación de placas aislantes para tejados y paredes, como material aislante en contenedores y almacenes

para productos congelados, así como para frigoríficos y congeladores, se pueden utilizar ventajosamente las espumas de PU según la invención.

5 Otros campos de aplicación preferidos son la construcción de vehículos de motor, en particular para la producción de techos de vehículos de motor, piezas de carrocería, revestimientos interiores, vehículos frigoríficos, grandes contenedores, plataformas de transporte, laminados de envasado, en la industria del mueble, por ejemplo para mobiliario, puertas, revestimientos, en aplicaciones electrónicas.

10 Los dispositivos de refrigeración según la invención presentan como material aislante una espuma rígida de PU según la invención (espuma de poliuretano o poliisocianurato).

15 Otro objeto de la invención es el uso de la espuma rígida de PU como material aislante en la tecnología de la refrigeración, en frigoríficos, en el sector de la construcción, del automóvil, de la construcción naval y/o de la electrónica, como placas aislantes, como espuma en aerosol, como espuma monocompone

20 Los objetos según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estas formas de realización de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos incluirán no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se pueden obtener mediante la eliminación de valores individuales (intervalos) o compuestos. A menos que se indique lo contrario, los porcentajes se expresan en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores promedio, a menos que se indique lo contrario se trata de promedios en peso. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medición, las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C y una presión de 101.325 Pa, a menos que se indique lo contrario.

25 En los ejemplos enumerados a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

**EJEMPLOS:**

30 Como siloxanos modificados con poliéter (PES) se utilizaron los siguientes materiales.

PES #1, tal como se describe en el documento WO2011/012390 A1, ejemplo 4.

35 PES #2, tal como se describe en el documento WO2011/012390 A1, ejemplo 5.

PES #3, tal como se describe en el documento EP 1544235 A1, ejemplo 14.

40 Se usaron los siguientes materiales como polialquilsiloxanos (PAS) según la fórmula (1), siendo M<sub>a</sub> D<sub>b</sub> T<sub>c</sub> Q<sub>d</sub>, tal como se han definido anteriormente. Estos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: Descripción de los polialquilsiloxanos

Ejemplo	a	b	c	d	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>
PAS N° 1	3	0	1	0	Me	Me	Me	-	-	Me
PAS N° 2	3	0	1	0	Me	Me	Me	-	-	Vinilo
PAS N° 3	4	0	0	1	Me	Me	Me	-	-	-
PAS N° 4	4	0	2	0	Me	Me	Me	-	-	Me
PAS N° 5	2	1	0	0	Me	Me	Me	Octilo	Me	-
PAS N° 6	2	1	0	0	Me	Me	Me	Etilo	Me	-
PAS N° 7	4	1	2	0	Me	Me	Me	Me	Me	-
PAS N° 8	2	2-4	0	0	Me	Me	Me	Me, Cl-propilo	Me	-
PAS N° 9	2	3-5	0	0	Me	Me	Me	Me	Me	-
PAS N° 10	2	3-7	0	0	Me	Me	Me	Me	Me	-
PAS N° 11	0	5	0	0	-	-	-	Me	Me	-
PAS N° 12	6	0	4	0	Me	Me	Me	-	-	Me

Para la producción de espumas rígidas de PU según la invención se utilizaron el siloxano modificado con poliéter y los polialquilsiloxanos en mezcla o, respectivamente, en combinación.

Se utilizaron las siguientes mezclas, que se resumen en la tabla 3.

5

Tabla 3: Descripción de las mezclas PAS/PES (descripción general de combinaciones PES/PAS)

Mezclas	PES	Proporción en peso	PAS	Proporción en peso
Mezcla 1	Nº 1	98	Nº 1	2
Mezcla 2	Nº 1	98	Nº 8	2
Mezcla 3	Nº 1	98	Nº 10	2
Mezcla 4	Nº 2	98	Nº 1	2
Mezcla 5	Nº 2	98	Nº 2	2
Mezcla 6	Nº 2	98	Nº 3	2
Mezcla 7	Nº 2	98	Nº 4	2
Mezcla 8	Nº 2	98	Nº 5	2
Mezcla 9	Nº 2	98	Nº 6	2
Mezcla 10	Nº 2	95	Nº 7	5
Mezcla 11	Nº 2	98	Nº 10	2
Mezcla 12	Nº 2	98	Nº 11	2
Mezcla 13	Nº 3	98	Nº 1	2
Mezcla 14	Nº 3	98	Nº 7	2
Mezcla 15	Nº 3	95	Nº 7	5
Mezcla 16	Nº 3	98	Nº 9	2
Mezcla 17	Nº 3	98	Nº 10	2
Mezcla 18	Nº 3	95	Nº 10	5
Mezcla 19	Nº 3	98	Nº 12	2

10 Para la producción de espumas se utilizaron las siguientes materias primas.

Stepanpol PS 2352: poliesterpoliol de la empresa Stepan

Stepanpol PS 2412: poliesterpoliol de la empresa Stepan

15

Terate HT 5511: poliesterpoliol de la empresa Invista

TCPD: fosfato de tris(2-cloroisopropilo) de la empresa Fyrol

20

Kosmos 75 de la empresa Evonik Industries AG, catalizador a base de octoato de potasio

Polycat 5 de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH, catalizador de amina

25

MDI (44V20): Desmodur 44V20L de la empresa Covestro, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con isómeros y homólogos funcionales superiores

### Ejemplos: Producción de espumas de PU

30

La espumación se llevó a cabo mediante un procedimiento de mezclado manual. Para ello se pesaron en un vaso de precipitados los compuestos según la invención, polioles, materiales ignífugos, catalizadores, agua, tensioactivos de siloxano según la invención o no según la invención, polialquilsiloxanos según la invención y agentes de expansión según la invención y se mezclaron con un agitador de disco (6 cm de diámetro) durante 30 s a 1000 rpm. La cantidad de agente de expansión evaporada durante el proceso de mezclado se determinó mediante un nuevo pesado y se

repuso. A continuación se añadió el isocianato (MDI) y la mezcla de reacción se agitó con el agitador descrito durante 5 s a 3.000 rpm.

5 En el caso de las formulaciones PIR utilizadas en el presente documento para aplicaciones de paneles como aislamiento de edificios, la mezcla se introdujo inmediatamente en un molde de aluminio con unas dimensiones de 50 cm x 25 cm x 7 cm termostatizado a 65 °C. La cantidad de formulación de espuma utilizada fue a este respecto la cantidad suficiente para un llenado mínimo del molde. Las espumas se desmoldaron después de 10 minutos y después se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas.

10 Mediante una superficie cortada en la espuma, se evaluaron visualmente el grado de defectos internos y la estructura de los poros usando una escala de 1 a 10, en la que 10 representa una espuma sin defectos y 1 representa una espuma significativamente defectuosa.

15 La conductividad térmica (valor  $\lambda$  en mW/m K) se midió en paneles de 2,5 cm de espesor utilizando un dispositivo del tipo Hesto Lambda Control, modelo HLC X206, a una temperatura media de 10 °C de forma correspondiente a las indicaciones de la norma EN12667 2001.

Las formulaciones de espuma utilizadas se resumen en la tabla 4.

20 Tabla 4 (datos en partes por peso)

Formulación	Ejemplo	PIR-1	PIR-2	PIR 3
PS 2412		100		
PS 2352			100	
HT 5511				100
DABCO TMR 12		2,5	2,5	2,5
Polycat 5		0,5	0,5	0,5
Mezcla de siloxanos		2,5	2,5	2,5
TCPP		8	15	13
Agua		0,5	0,5	0,5
Iso-pentano		10,5	10,5	10,5
Ciclo-pentano		4,5	4,5	4,5
MDI (44V20)		200	200	200

**Resultados de la espumación con las mezclas de siloxanos**

25 De forma correspondiente a las composiciones de las mezclas, se utilizan los siguientes PES como ejemplos comparativos no inventivos y se comparan con las mezclas asociadas a los mismos según la invención:

30 PES Nº 1 comparado con las mezclas 1 a 3

PES Nº 2 comparado con las mezclas 4 a 12

PES Nº 3 comparado con las mezclas 13 a 19

35 Tabla 5

Resumen de ensayos de espumación con diversas mezclas de siloxanos y formulaciones de espuma.				
Ejemplo de espuma	Mezcla de siloxanos	Nº de formulación	Lambda	Defectos internos
Comp. 1	PES Nº 1 (no inventivo)	1	22,1	8
1	Mezcla 1	1	21,4	8
2	Mezcla 2	1	21,8	9
3	Mezcla 3	1	21,4	8

## ES 2 987 220 T3

Resumen de ensayos de espumación con diversas mezclas de siloxanos y formulaciones de espuma.				
Ejemplo de espuma	Mezcla de siloxanos	Nº de formulación	Lambda	Defectos internos
Comp. 2	PES Nº 1 (no inventivo)	3	22,4	8,5
4	Mezcla 1	3	21,6	9
Comp. 3	PES Nº 2 (no inventivo)	3	23,4	7,5
5	Mezcla 11	3	21,2	8
Comp. 4	PES Nº 2 (no inventivo)	2	22,8	7,5
6	Mezcla 4	2	21,6	8
7	Mezcla 5	2	21,7	8,5
8	Mezcla 6	2	21,6	8
9	Mezcla 7	2	21,5	9
10	Mezcla 8	2	21,7	8,5
11	Mezcla 9	2	21,4	8
12	Mezcla 10	2	21,1	7,5
13	Mezcla 11	2	21,5	8
14	Mezcla 12	2	21,5	9
Comp. 5	PES Nº 3 (no inventivo)	2	22,1	8
15	Mezcla 13	2	21,1	8
16	Mezcla 14	2	21,4	9,5
17	Mezcla 15	2	21,5	8,5
18	Mezcla 16	2	21,7	9,5
19	Mezcla 17	2	21,5	9,5
20	Mezcla 18	2	21,3	8
21	Mezcla 19	2	21,4	9

De los ensayos se desprende claramente que las mezclas según la invención compuestas por polietersiloxanos y polialquilsiloxanos dan lugar a propiedades aislantes mejoradas. En este caso hay que destacar especialmente que incluso una adición muy pequeña de PAS según la invención da lugar a mejoras medibles.

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición para la producción de espuma rígida de poliuretano, que comprende al menos un componente de isocianato, un componente de polioli, opcionalmente un catalizador que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente agentes de expansión, en la que la composición comprende adicionalmente polialquilsiloxano que no contiene ninguna modificación de poliéter y siloxano modificado con poliéter, caracterizada por que los polialquilsiloxanos se utilizan en combinación con siloxanos modificados con poliéter en una relación en masa de 1:5 a 1:200.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que los polialquilsiloxanos contienen menos de 20, preferentemente menos de 15 y, de forma particularmente preferida, menos de 11 átomos de Si.
- 15 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la proporción en masa de la cantidad total de polialquilsiloxanos y siloxanos modificados con poliéter, con respecto a 100 partes en masa de componente de polioli, es de 0,1 a 10 pphp, preferentemente de 0,5 a 5 pphp y de forma más preferida de 1 a 3 pphp.
- 20 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que los polialquilsiloxanos se ajustan a la fórmula 1:  

$$M_a D_b T_c Q_d \quad (\text{Fórmula 1}) \text{ con}$$

$$M = R^{11}R^{12}R^{13}SiO_{1/2}$$

$$D = R^{14}R^{15}SiO_{2/2}$$

$$T = R^{16}SiO_{3/2}$$

$$Q = SiO_{4/2}$$
en la que  
 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  = restos hidrocarburo iguales o diferentes con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente  
25 1 a 8, en la que los restos hidrocarburo están sustituidos, dado el caso, con heteroátomos, excluyendo el oxígeno, o H, siendo particularmente preferidos los restos: fenilo-,  $CH_3$ -,  $CH_3CH_2$ -,  $CH_2CH$ -  $ClCH_2CH_2CH_2$ - así como H-, y en la que  
30 a = 2 a 6,  
b = 0 a 8,  
c = 0 a 4,  
d = 0 a 2,  
con la condición de que  $a + b + c + d < 20$ , preferentemente  $< 15$ , de forma particularmente preferida  $< 11$ .
- 35 5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que  $c + d > 0,5$ , especialmente  $c + d \geq 1$ .
- 40 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizada por que  $d = 0$  y  $c > 0,5$ , especialmente  $d = 0$  y  $c \geq 1$ .
7. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que  $c + d < 0,5$ , especialmente  $c + d < 0,1$ .
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizada por que  $R^{16}$  es diferente de  $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$  y  $R^{15}$ .
- 45 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizada por que  $R^{11}, R^{12}$  y  $R^{13}$  son diferentes.
- 50 10. Procedimiento para producir espuma rígida de poliuretano mediante la reacción de uno o más componentes de polioli con uno o más componentes de isocianato, caracterizado por que la reacción se realiza en presencia de polialquilsiloxanos que no contienen ninguna modificación de poliéter y siloxanos modificados con poliéter, utilizando una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que los dos componentes, polialquilsiloxano y siloxano modificado con poliéter, se alimentan por separado o conjuntamente a la mezcla de reacción para la producción de la espuma rígida de PU.
- 60 12. Uso de una combinación de polialquilsiloxanos que no contienen ninguna modificación de poliéter y siloxanos modificados con poliéter para la producción de espumas rígidas de poliuretano, preferentemente como estabilizador de espuma, de forma preferida para mejorar las propiedades de aislamiento de la espuma, utilizando una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
13. Espuma de poliuretano rígida que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 10 o 11.
14. Utilización de la espuma rígida de poliuretano según la reivindicación 13 como placas aislantes y/o material aislante, preferentemente para aparatos de refrigeración.