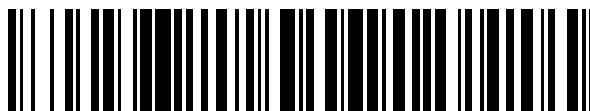


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 431**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/10** (2006.01)

**C07F 7/08** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2008 PCT/EP2008/062603**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2009 WO09065641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2008 E 08804529 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2181139**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polidimetilsiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico**

30 Prioridad:

**21.11.2007 DE 102007055484**

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

**11.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KNOTT, WILFRIED;  
GLOS, MARTIN y  
NILEWSKI, NORBERT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 693 431 T3

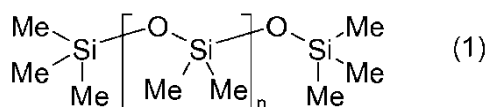
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 polidimetilsiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico

La invención se refiere a un procedimiento para la reorganización de polidimetilsiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico, que presentan contenidos en agua de un 8 a un 25 % en peso, así como a polidimetilsiloxanos producidos de este modo, y a su empleo. Se entiende por reorganización la transposición de los enlaces de siloxano en polidimetilsiloxanos.

Los polisiloxanos de bajo peso molecular, en especial los polidimetilsiloxanos, han alcanzado un gran significado como estabilizadores reguladores celulares en espumas de poliuretano, en especial espumas de poliuretano del denominado tipo de espuma fría (espumas de PU altamente resistentes, espumas de poliuretano HR). En principio, en el caso de los estabilizadores de espuma fría típicos se trata de polímeros a base de polisiloxanos, que están en mayor o menor medida modificados mediante grupos orgánicos apropiados. En sistemas con estabilidad propia se aplican preferentemente polidimetilsiloxanos no modificados de la Fórmula (1)



pudiendo ser el número total de átomos de Si  $N = n + 2$ , donde  $n \geq 1$ .

Estos polidimetilsiloxanos se obtienen técnicamente mediante la reorganización/el equilibrado de ciclos de siloxano (como por ejemplo D<sub>3</sub>/D<sub>4</sub>/D<sub>5</sub>) o polidimetilsiloxanos de cadena más larga con hexametildisiloxano en catalizadores ácidos. Como catalizadores ácidos se emplean, a modo de ejemplo, tierras de blanqueo activadas con ácido (bentonitas, montmorillonitas, tierras de Fuller, etc.) y resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico macrorreticuladas.

De este modo, el documento US 3,694,405, al que también se hace referencia en su totalidad respecto a la presente invención, describe la reorganización/el equilibrado de organosiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico macrorreticulares con un volumen de poro medio de al menos 0,01 cm<sup>3</sup>/g. Como representante típico de estos catalizadores, en el Ejemplo 2 se emplea AMBERLYST 15. A una temperatura de reacción de 41°C y en tiempos de residencia de 10 a 60 minutos, las mezclas de ciclos de siloxano y hexametildisiloxano reaccionan en esta fase sólida ácida para dar productos de equilibrado que presentan una proporción relativamente baja de polidimetilsiloxanos con longitudes de cadena de  $N = 3, 4, 5, 6$  o  $7$ , que están contenidas solo en proporciones de un 3 a un 4 % en peso respectivamente, pero presentan una proporción elevada de oligómeros de peso molecular elevado (longitud de cadena  $N > 7$ ) de un 72,0 a un 72,5 % en peso. Los catalizadores empleados en el documento US 3,694,405 presentan contenidos en agua de  $< 1$  % en peso según los ejemplos de realización.

En el documento DE 103 01 355 (US 2004147703), al que también se hace referencia en su totalidad respecto a la presente invención, se describe un procedimiento para la producción de productos de equilibrado de organosiloxanos mediante transposición del enlace de siloxano en una resina de intercambio catiónico, en el que se pone en contacto un organosiloxano empleado como material de partida, o una mezcla de organosiloxanos, a una temperatura de 10°C a 120°C, con una resina de intercambio catiónico macrorreticulada que contiene grupos ácido sulfónico, y se aísla el organosiloxano equilibrado obtenido, que está caracterizado por que se emplea una resina de intercambio catiónico cuyo producto P de superficie específica y diámetro de poro medio P asciende a  $\geq 2,2 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/kg y cuya superficie específica A asciende a  $\geq 35$  m<sup>2</sup>/g. Se emplea una resina de intercambio catiónico desecada, o bien una resina de intercambio catiónico con un contenido en agua de un 5 % en peso.

El documento EP 1 367 079 (US 2003224925), en relación con el equilibrado de polidimetilsiloxanos en resinas de ácido sulfónico y su subsiguiente reactivación mediante tratamiento con siloxanos de bajo peso molecular, resalta el significado del contenido en agua en la resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico, e indica que se debe ajustar una carga de agua de  $< 7$ , preferentemente 5 por ciento en masa, para obtener condiciones de polimerización óptimas.

El comportamiento técnico de aplicación de composiciones de polidimetilsiloxano como estabilizadores de espuma de poliuretano HR es dependiente en gran medida de la longitud de cadena de los polidimetilsiloxanos contenidos en la composición y sus proporciones cuantitativas relativas. Como estabilizadores de espuma de poliuretano HR son especialmente apropiadas aquellas composiciones de polidimetilsiloxano que presentan una proporción elevada de oligómeros con una longitud de cadena de  $N$  de 6 a 12, o bien preferentemente están constituidas por éstos de

manera exclusiva. Para separar composiciones de equilibrados especialmente apropiadas, como se pueden obtener, por ejemplo, según la enseñanza del documento US 3,694,405, es necesario un gasto de separación considerable.

5 En el documento DE-OS-25 33 074 se describe un procedimiento para la producción de espumas frías bajo empleo, entre otros, de polidimetilsiloxanos de la Fórmula general (1), que está caracterizado por que como polidimetilsiloxanos se emplean aquellos en los que  $N = (n + 2) = 4$  a 12, pudiendo ascender el contenido total en polidimetilsiloxanos con N de 13 a 22 como máximo a un 0,5 %, y debiéndose separar completamente especies con  $N > 22$ . En este caso se remite a que es muy importante considerar la distribución de longitudes de cadena.

10 En el documento EP 1 095 968 se acredita un buen comportamiento de estabilización de espuma a la propuesta de solución en base al documento DE 25 33 074, pero se critica la estabilidad dimensional deficiente. Para evitar este inconveniente se propone aumentar las proporciones de polidimetilsiloxanos con N de 7 a 9 a al menos un 90 % en peso de la mezcla de siloxanos. Para conseguir esto se emplean columnas de destilación de diseño complicado. Con este procedimiento de producción, que requiere mucho tiempo, energía y, por lo tanto, costes, se pueden poner a disposición los productos deseados.

15 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de polisiloxanos, en especial composiciones de polidimetilsiloxano, que sean apropiadas como estabilizadores de espuma de poliuretano HR, que evitara uno o varios de los inconvenientes del procedimiento del estado de la técnica. En especial se debía poner a disposición un procedimiento para la producción de tales polidimetilsiloxanos apropiados, que no requiriera un paso de separación térmico costoso.

20 Sorprendentemente, ahora se descubrió que se pueden obtener polidimetilsiloxanos en una composición apropiada directamente para el empleo como estabilizadores de espuma de poliuretano HR si su reorganización se lleva a cabo en una resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico, que presenta un contenido en agua de un 8 a un 25 % en peso.

25 Son igualmente objeto de la presente invención composiciones de polidimetilsiloxano, obtenibles según el procedimiento según la invención, así como el empleo de las composiciones como estabilizadores de espuma fría de PU.

Las composiciones de polidimetilsiloxano obtenibles mediante el procedimiento según la invención presentan ya sorprendentemente cantidades tan reducidas de proporciones de peso molecular elevado, que pueden interferir en el espumado, que se puede prescindir de una separación de estas sustancias mediante una destilación.

30 Por lo tanto, el procedimiento según la invención tiene la ventaja de obtener una composición de polidimetilsiloxano inmediatamente mediante la reorganización, que se puede emplear directamente como estabilizador en espumas de poliuretano sin que se deba llevar a cabo un proceso de separación complejo, costoso. Con el procedimiento según la invención se obtiene en especial un claro aumento de la selectividad para dar los productos de valor deseados, que se pueden emplear en la producción de espumas de poliuretano HR.

35 Para el caso especial de que pequeñas cantidades de polidimetilsiloxanos de peso molecular elevado, presentes eventualmente, o también siloxanos de bajo punto de ebullición, presentes eventualmente, interfieran en determinadas aplicaciones en la composición obtenida conforme al procedimiento según la invención, estos compuestos se pueden eliminar de la composición mediante una destilación simple.

40 Las composiciones de polidimetilsiloxano según la invención, cuyo empleo en espuma de PU HR, y el procedimiento para su producción, se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite 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 (intervalos) o compuestos aislados. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención.

45 El procedimiento según la invención para la producción de polidimetilsiloxanos mediante reorganización de polidimetilsiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico se distingue por que se emplean resinas de intercambio catiónico, en especial resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico, que presentan de un 8 a un 25 % en peso, preferentemente de un 10 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente de un 12 a un 18 % en peso de agua. El contenido en agua se puede calcular en ajuste al método de determinación según Karl-Fischer, como se describe en la norma DIN 51777, DGF E-III 10 y DGF C-III 13a.

50

5 La resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico empleada según la invención, con contenidos en agua en los citados intervalos, se puede obtener mediante secado físico y/o químico partiendo de resinas de intercambio catiónico con contenidos en agua más elevados. El secado físico se puede efectuar, por ejemplo, en un armario de secado, preferentemente a temperaturas de 40 a 100°C, pudiéndose trabajar también a presión reducida, o bien bajo aplicación de una corriente de gas inerte, para favorecer el secado. El progreso de secado obtenido se puede observar y controlar en este caso mediante una determinación de agua regular. Alternativamente, las resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico empleadas según la invención se pueden también secar químicamente, poniéndose en contacto las mismas con siloxanos de bajo peso molecular, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 367 079.

10 La producción de las resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico empleadas según la invención, con contenidos en agua de un 8 a un 25 % en peso, también puede partir opcionalmente de resinas de intercambio catiónico de contenido en agua reducido. A tal efecto, la resina de intercambio catiónico se pone en contacto con agua. En el caso más sencillo, es suficiente almacenar la resina de ácido sulfónico en atmósfera habitual durante un intervalo de tiempo definido, de modo que su higroscopicidad intrínseca conduzca a una carga de agua elevada.

15 Si la resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico definida respecto a su contenido en agua se emplea para la reorganización de polidimetilsiloxanos, puede ser ventajoso mezclar el sistema de reactivos con cantidades definidas de agua, en especial para contrarrestar eficazmente un empobrecimiento en agua de la resina – y en este caso especialmente bajo los límites definidos de un 8 % en peso de agua – ocasionado por interacciones con otros componentes del sistema de reactivos. La adición con dosificación se puede efectuar de manera continua o discontinua. La adición de agua, necesaria en caso dado, se puede calcular mediante la determinación del agua contenida en la descarga de reacción, u opcionalmente mediante determinación (regular) del contenido en agua en la resina de intercambio catiónico.

25 En principio se pueden emplear como resinas de intercambio catiónico todas las resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico. Resinas de intercambio catiónico apropiadas son, a modo de ejemplo, aquellas que se producen mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de cooligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Son ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la producción de cooligómeros: estireno, viniltolueno, vinilnaftalina, viniltilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. Los cooligómeros que se producen mediante reacción de estireno con divinilbenceno se emplean en especial como precursores para la producción de resinas de intercambio catiónico con grupos ácido sulfónico. Las resinas se pueden producir en principio en forma de gel, macroporosa, o en forma de esponja. Las propiedades de estas resinas, en especial superficie específica, porosidad, estabilidad, hinchamiento, o bien contracción y capacidad de intercambio, se pueden variar mediante el proceso de producción. Preferentemente no se emplean resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico de tipo gel, sino porosas, preferentemente macroporosas.

35 En el procedimiento según la invención se pueden emplear preferentemente resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico macroporosas habituales del comercio, como por ejemplo z.B. Purolite® C 145, Purolite® C 150 MBH, Lewatit® K 2621, Lewatit® K 2629 o Lewatit® SP 121 en su forma ácida, la denominada “forma de H”. Entre las fases poliméricas apropiadas de tipo estireno-divinilbenceno, que se encuentran disponibles en el comercio, en este caso es preferente una resina de intercambio catiónico, cuyo producto P de superficie específica y diámetro de poro medio P asciende a  $\geq 2,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  y cuya superficie específica A asciende a  $\geq 35 \text{ m}^2/\text{g}$ . Preferentemente se emplea una resina de intercambio catiónico cuya superficie específica media se sitúa en el intervalo de 35 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ . De modo especialmente preferente se emplea Lewatit® K 2621 (Bayer AG) como resina de intercambio catiónico de ácido sulfónico.

45 No obstante, además del empleo de resina de intercambio catiónico fresca como catalizador, también se puede utilizar una resina de ácido sulfónico empleada ya para la reorganización de composiciones de polidimetilsiloxano conforme al procedimiento según la invención. En este caso no interfieren las cantidades residuales de producto reorganizado, que se pueden adherir entonces a la superficie del catalizador.

50 Como materias primas de siloxano se emplean mezclas que presentan o constituidas por hexametildisiloxano y/o octametiltrisiloxano y ciclos de siloxano como por ejemplo hexametilciclotrisiloxano (D<sub>3</sub>), octametilciclotetrasiloxano (D<sub>4</sub>) y/o decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>). Preferentemente se emplean mezclas técnicas que contienen, o que están constituidas preferentemente por hexametildisiloxano, así como D<sub>4</sub> y D<sub>5</sub>.

La reorganización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 10°C a 110°C, preferentemente a una temperatura de 25°C a 100°C. La reorganización se puede llevar a cabo opcionalmente en vacío, presión normal o sobrepresión. En este caso, se debe entender por presión normal, de manera complementaria a la definición establecida, la presión ambiental de la atmósfera circundante dominante en cada caso. La reorganización se lleva a

cabo preferentemente a una presión de 950 mbar hasta 1.100 mbar, de modo especialmente preferente a 1.013 mbar.

5 Puede ser ventajoso llevar a cabo la reorganización en tiempos de reacción de 20 minutos a 7 horas, preferentemente en 30 minutos a 5 horas. Mediante el cumplimiento de los citados tiempos de reacción se puede obtener una selectividad elevada en polisiloxanos con longitudes de cadena de  $N = 6$  a  $N = 12$  en el intervalo de un 20 a un 58 % en masa.

De modo muy especialmente preferente, la reorganización se lleva a cabo a una temperatura de 25°C a 100°C, una presión de aproximadamente  $1013 \pm 10$  mbar y en un intervalo de tiempo de 30 minutos a 5 horas.

10 En caso deseado, la reorganización se puede llevar a cabo también en presencia de un disolvente. Como disolventes son apropiados aquellos disolventes que presentan comportamiento inerte frente a la resina de intercambio catiónico (catalizador), eductos y productos en la reorganización. No obstante, la reorganización se lleva a cabo preferentemente en ausencia de un disolvente.

15 La cantidad de resina de intercambio catiónico a emplear, que presenta agua en los límites citados anteriormente, respecto a la mezcla de reacción, asciende preferentemente a un 1 hasta un 15 % en peso, de modo especialmente preferente a un 2 hasta un 10 % en peso.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de manera discontinua, pero también continuamente.

20 Puede ser ventajoso separar una cantidad parcial con un intervalo de ebullición deseado a partir del producto reorganizado, que se obtiene como mezcla de reacción de la reorganización según la invención. El resto de producto reorganizado remanente, que no presenta el intervalo de ebullición deseado, se puede emplear como material de partida (organosiloxanos) de nuevo en la reorganización. De modo especialmente preferente, en especial si el procedimiento se realiza continuamente, a partir de la mezcla de polisiloxanos obtenida se separa una cantidad parcial con un intervalo de ebullición deseado, y el resto, que no presenta el intervalo de ebullición deseado, se emplea de nuevo como material de partida (organosiloxanos) de nuevo en la reorganización. Esta separación se puede efectuar, por ejemplo, mediante una separación térmica simple (como por ejemplo mediante una destilación simple o mediante medidas similares).

25 Los productos reorganizados obtenidos conforme al procedimiento según la invención (mezclas de dimetilsiloxano) pueden contener, por ejemplo, compuestos de bajo punto de ebullición, como por ejemplo hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecаметилpentasiloxano ( $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  und  $N_5$ ) o también compuestos cíclicos procedentes de la composición de eductos, como  $D_4$  y  $D_5$ . Estos compuestos (= suma ( $N_2-N_5 + D_4 + D_5$ )) se sitúan en los productos reorganizados preferentemente en proporciones de un 35 a un 73 % en masa. Todos estos compuestos de siloxano de bajo peso molecular citados anteriormente pueden permanecer en el producto reorganizado, ya que éstos son generalmente poco problemáticos o de acción reducida para el proceso de espumado posterior. No obstante, en caso deseado, éstos compuestos se pueden separar completa o parcialmente del producto reorganizado. También esta separación se puede efectuar, por ejemplo, mediante una separación térmica sencilla (como por ejemplo mediante rectificación, el empleo de un evaporador de capa fina o mediante medidas similares). Los compuestos de siloxano separados pueden servir entonces de nuevo como eductos para otras reacciones de reorganización según la invención.

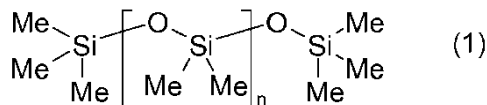
35 Tal separación de cantidades parciales a partir del producto reorganizado obtenido según la invención puede ser necesaria especialmente si partes del producto reorganizado obtenido resultan ser interferentes para determinadas aplicaciones especiales.

40 Para el empleo de mezclas de dimetilsiloxano como estabilizador en espumas de poliuretano HR en el sector automovilístico puede ser ventajoso, por ejemplo bajo el punto de vista de la prevención del empañamiento, separar todos los compuestos de siloxano de bajo punto de ebullición, con una longitud de cadena  $< N = 6$ , del producto reorganizado obtenido conforme al procedimiento según la invención mediante una separación térmica simple.

45 Si se desea, para aplicaciones especiales en la espuma de poliuretano HR, a partir de los productos reorganizados según la invención, utilizables directamente como estabilizador de espuma fría de PU, también se pueden separar térmicamente polidimetilsiloxanos de punto de ebullición más elevado. También estos polidimetilsiloxanos de punto de ebullición más elevado se pueden devolver de nuevo como educto a la reorganización según la invención.

50 Por medio del procedimiento según la invención se pueden producir directamente las composiciones de polidimetilsiloxano descritas a continuación.

Las composiciones según la invención que contienen polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1)



- 5 con una longitud de cadena  $N = n + 2$ , siendo la suma de proporciones de polidimetilsiloxanos con las longitudes de cadena  $N = 6$  y  $N = 7 \geq 20$  % en peso, referido a la masa total de polidimetilsiloxanos, se pueden obtener según el procedimiento descrito anteriormente según la invención. Una composición preferente, que presenta una proporción de polidimetilsiloxanos con  $N = 6$  y  $N = 7$  de un 20 a un 35 % en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos, se puede obtener directamente como producto de reorganización a partir del procedimiento según la invención.
- 10 En la composición según la invención, en especial en la composición obtenida directamente como producto reorganizado, la proporción de polidimetilsiloxanos de longitudes de cadena  $N = 6$  a  $N = 12$  ( $N_{6-12}$ ) asciende de un 20 a un 58 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 25 a un 55 % en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos. La proporción de polidimetilsiloxanos con  $N \geq 13$  ( $N_{\geq 13}$ ) asciende preferentemente a  $\leq 7$  % en peso, preferentemente  $< 6$  % en peso, de modo especialmente preferente  $< 5$  % en peso, y de modo especialmente preferente de un 0,2 a un 3 % en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos, en la composición según la invención, en especial en la composición obtenida directamente como producto reorganizado.
- 15 En la composición según la invención, la suma de polidimetilsiloxanos lineales con  $N < 6$  ( $N_2$  a  $N_5$ ) y de siloxanos cíclicos con 4 o 5 átomos de silicio ( $D_4 + D_5$ ) se sitúa preferentemente en el intervalo de un 35 % en peso  $\leq \sum (N_2, N_3, N_4, N_5, D_4, D_5) \leq 73$  % en peso, preferentemente en el intervalo de un 40 % en peso  $\leq \sum (N_2, N_3, D_4, D_5) \leq 70$  % en peso, referido a la masa total de polidimetilsiloxanos.
- 20 Las composiciones según la invención, es decir, las composiciones obtenidas directamente como productos reorganizados, presentan de un 20 a un 58 % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena  $N$  de 6 a 12 ( $N_{6-12}$ ),  $< 7$  % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena  $N$  de  $\geq 13$  y de un 35 a un 73 % en peso de polisiloxanos con longitudes de cadena de  $N = 2$  a 5 y siloxanos cíclicos con 4 o 5 átomos de silicio ( $N_2$ - $N_5$ + $D_4$ + $D_5$ ).
- 25 Las composiciones según la invención, es decir, las composiciones obtenidas directamente como productos reorganizados, presentan preferentemente de un 20 a un 35 % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena  $N$  de 6 y 7, un 3 a un 23 % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena  $N$  de 8 a 12,  $\leq 7$  % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena  $N$  de  $\geq 13$  y de un 35 a un 73 % en peso de polidimetilsiloxanos con longitudes de cadena de  $N = 2$  a 5 y siloxanos cíclicos con 4 o 5 átomos de silicio.
- 30 La determinación de las proporciones de polidimetilsiloxanos con las respectivas longitudes de cadena se puede efectuar, por ejemplo, mediante cromatografía de gases (GC) en ajuste a la norma DIN 51 405. Para la medición se puede emplear como cromatógrafo de gases, por ejemplo, el aparato 5890 Serie II de la firma Hewlett-Packard con detector de conductividad térmica (WLD). Como columna de separación es apropiada, por ejemplo, una columna de acero refinado de 1,8 m con 2 mm de diámetro interno, cargada con un 10 % de UCW 98 sobre Chromosorb W HP
- 35 80 a 100 mesh. Condiciones de separación cromatográficas apropiadas son, por ejemplo: gas soporte: 30 ml/min de helio, temperatura de bloque de inyección: 300°C, temperatura de detector (WLD): 300 °C, programa de temperatura: 70 a 300 °C a 15°C/min, volumen de inyección: 2 µl. La determinación cuantitativa de los componentes se efectúa según el procedimiento de adición de patrón. Como patrón se selecciona  $D_4$ . Los componentes aislados se valoran correspondientemente a su superficie de señal en proporción con  $D_4$ , de modo que se obtiene un
- 40 resultado en porcentaje en peso, calculado como equivalente de  $D_4$  (% en peso).
- La proporción másica  $Q$  de polidimetilsiloxanos con  $N$  igual a 6 o 7 (suma  $N_6 + N_7$ ) respecto a los polidimetilsiloxanos con  $N$  igual a 13 hasta 18 (suma  $N_{13}$ - $N_{18}$ ) asciende preferentemente de un 4 a un 60, preferentemente de un 10 a un 55, en la composición según la invención, en especial en la composición obtenida directamente como mezcla de productos de reorganización.
- 45 Las composiciones especialmente preferentes según la invención contiene menos de un 1 % en peso, preferentemente no contienen polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1) con  $N > 18$ . También tales composiciones preferentes según la invención se pueden obtener, por ejemplo, mediante una destilación simple.
- Otra composición de polidimetilsiloxanos preferente según la invención presenta una proporción  $< 5$  % en peso, preferentemente no presenta ninguna proporción de compuestos de siloxano, en especial compuestos de siloxano

lineales y cíclicos, con temperaturas de ebullición por debajo de la temperatura de ebullición de tetradecametilhexasiloxano ( $N = 6$ ) (245 °C a presión normal). Tales composiciones preferentes según la invención se pueden obtener, por ejemplo, separándose los polidimetilsiloxanos con una temperatura de ebullición por debajo de la temperatura de ebullición de tetradecametilhexasiloxano ( $N = 6$ ) (245 °C a presión normal) de la mezcla de reorganización, por ejemplo mediante una destilación simple.

Otra composición especialmente preferente según la invención contiene menos de un 1 % en peso, preferentemente no contiene polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1) con  $N > 18$  y contiene menos de un 1 % en peso de polidimetilsiloxanos de longitudes de cadena  $N \geq 13$  y preferentemente una proporción de menos de un 1 % en peso, preferentemente no contiene ninguna proporción de compuestos de siloxano  $\sum (N_2, N_3, N_4, N_5, D_4, D_5)$ , que poseen una temperatura de ebullición menor que tetradecametilhexasiloxano ( $N = 6$ ). Tales composiciones preferentes se pueden obtener eliminándose los correspondientes compuestos partiendo de la mezcla de productos de reorganización, por ejemplo mediante una destilación simple.

Las composiciones según la invención se pueden emplear como estabilizadores, en especial como estabilizadores reguladores celulares en espumas de poliuretano, preferentemente espumas de poliuretano del tipo de espuma fría. En este caso se emplean preferentemente composiciones según la invención que se obtienen como mezcla de productos de reorganización de manera directa.

Como ya se ha descrito anteriormente, según la invención es posible en especial que las composiciones que se obtienen conforme al procedimiento según la invención se empleen como estabilizadores en espumas de poliuretano, utilizándose preferentemente aquellas composiciones que se obtienen directamente como productos de procedimiento a partir de la reorganización, es decir, sin otro paso de elaboración, en especial sin un paso de separación adicional.

De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención, o bien las composiciones obtenidas según la invención, se emplean como estabilizador en espumas de poliuretano (altamente elásticas) (también llamadas espumas frías o espumas HR), que se emplean en medios de transporte, en especial en vehículos, como por ejemplo vehículos de pasajeros, camiones o autobuses. En este empleo puede ser ventajoso utilizar una composición según la invención que presente menos de un 1 % en peso de compuestos, o preferentemente que no contenga compuestos que presentan una temperatura de ebullición que es menor que la temperatura de ebullición de polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1) con  $N = 6$ . Mediante el empleo de estas composiciones preferentes se pueden evitar emisiones que precipitan en los cristales en camiones y reducen de este modo la visibilidad.

En los ejemplos indicados a continuación se describe la 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:

La determinación de las proporciones de polidimetilsiloxanos con las respectivas longitudes de cadena se llevó a cabo mediante cromatografía de gases (GC) en ajuste a la norma DIN 51 405. Para la medición se puede emplear un cromatógrafo de gases tipo 5890 Serie II de la firma Hewlett-Packard con detector de conductividad térmica (WLD). Como columna de separación se empleó una columna de acero refinado de 1,8 m con 2 mm de diámetro interno, cargada con un 10 % de UCW 98 sobre Chromosorb W HP 80 a 100 mesh. Como condiciones de separación cromatográficas se ajustaron las siguientes: gas soporte: 30 ml/min de helio, temperatura de bloque de inyección: 300°C, temperatura de detector (WLD): 300 °C, programa de temperatura: 70 a 300 °C a 15°C/min, volumen de inyección: 2  $\mu$ l. La determinación cuantitativa de los componentes se efectuó según el procedimiento de adición de patrón. Como patrón se seleccionó  $D_4$ . Los componentes aislados se valoran correspondientemente a su superficie de señal en proporción con  $D_4$ , de modo que se obtuvo un resultado en porcentaje en peso, calculado como equivalente de  $D_4$  (% en peso).

Ejemplos 1 a 10 y Ejemplos comparativos 1 y 2:

#### Producción de polisiloxanos

Los ejemplos se llevaron a cabo parcialmente como ensayos individuales (Ejemplos 8, 9 y 10) o como series de ensayos (Ejemplos 1 y 2, 3 y 4, 5 a 7, así como Ensayos comparativos 1a y 1b).

En un matraz de cuatro bocas de 1 l, equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo y termómetro interno, se calentaron los respectivos reactivos de siloxano (a modo de ejemplo 228 g de hexametildisiloxano y 521 g de decametilciclo pentasiloxano) bajo agitación a la respectiva temperatura de agitación, y después se cargaron con la

## ES 2 693 431 T3

5 resina de intercambio catiónico desecada previamente Lewatit® K 2621 de Bayer AG (3 % en masa, referido a la carga total). Después de tiempos predeterminados se extrajeron muestras de la mezcla de reacción una vez (ensayo individual) o varias veces (serie de ensayos) con ayuda de una jeringa, a la que estaba preconectado un filtro de inyección, se trasladaron las mismas a un frasco de borde roscado con cierre séptum, se sellaron y a continuación se analizaron mediante cromatografía de gases. El filtro de inyección servía tanto para la protección de la cantidad de catalizador empleada originalmente en el matraz de reacción, como también para la interrupción inmediata de la reorganización en la muestra recién extraída. En la siguiente Tabla 1 se indican: el contenido en agua de la resina de intercambio catiónico que actúa como catalizador, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, así como los resultados de análisis de los productos finales: la proporción de siloxanos con la longitud de cadena N = 6 y N = 7, la proporción de siloxanos con las longitudes de cadena N = 13 a N = 18 y la proporción de siloxanos D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, N = 2 y N = 3.

Tabla 1:

Resultados de los Ejemplos 1 a 10, así como de los Ejemplos comparativos 1 y 2

Ejemplos	Contenido en H <sub>2</sub> O de cat./ % en peso	Temp./°C	Tiempo reacc. /min	Proporción N6+N7 /% en peso	Proporción N13-N18 /% en peso	Proporción D4+D5+N2+N3 /% en peso
1	15	40	25	24,5	0,7	60
2	15	40	45	28,3	2,0	43,1
3	12	30	30	25,3	0,7	60
4	12	30	50	29,2	2,0	45
5	20	30	50	21,9	0,4	67
6	20	30	80	27,4	0,8	56
7	20	30	130	30	1,9	45
8	10	50	30	30	3,1	33,2
9	10	50	20	21	2,7	63
10	20	50	40	25,4	5,4	29,3
Comp. 1a	50	30	50	0,5	0	99
Comp. 1b	50	30	180	0,7	0	99
Comp. 2	5	40	180	16,7	11,7	24,2

15 Como se puede extraer de la Tabla 1, las composiciones de reorganización que se obtuvieron según la invención presentan una proporción de polidimetilsiloxanos con N = 6 + 7 claramente más elevada que aquellas



5 composiciones que se obtuvieron bajo empleo de resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico, que presentan un contenido en agua más elevado. Como muestra el ejemplo comparativo 2, en el caso de un contenido en agua demasiado reducido en la resina de intercambio catiónico se obtiene una composición que presenta una proporción elevada de polidimetilsiloxanos con N = 13 a 18. Por consiguiente, mediante el empleo según la invención de resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico con contenidos en agua de un 8 a un 25 % en peso, preferentemente un 10 a un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente de un 12 a un 18 % en peso, se pueden obtener directamente composiciones que se pueden emplear directamente como estabilizadores de PU HR, como se muestra en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos 11 a 20:

10 Purificación destilativa de productos reorganizados

15 En un matraz de una boca de 50 ml, equipado con vara agitadora magnética, pieza de protección y refrigerador Claisen, se calentaron las respectivas mezclas de siloxano bajo agitación a través de un baño de aceite hasta una temperatura de baño de aceite de 215°C. En este caso se aplicó una presión de 12 mbar, o bien 1 mbar. El depósito se enfrió con agua helada para condensar lo más completamente posible el destilado. Los destilados y residuos obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases como se describe anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2:

Resultados de los Ejemplos 11 a 20

Ejemplo	Mezcla de siloxanos del Ejemplo	Cola/destilado	Presión /mbar	Proporción N6+N7 /% en peso	Proporción N13-N18 /% en peso	Proporción D4+D5+N2+N3 /% en peso
11	2	Dest.	12	26,9	1,9	45,6
12	2	Cola	12	17,3	19,8	0,1
13	10	Dest.	12	27,6	0,1	41,4
14	10	Cola	12	15,5	20,1	0,1
15	8	Dest.	12	31,2	0,1	43,6
16	8	Cola	12	14,1	18,0	0
17	9	Dest.	12	18,0	0	71,9
18	9	Cola	12	18,2	20,3	0,1
19	8	Dest.	1	49,9	0,1	9,7
20	10	Dest.	1	39,2	0,2	13,3

20 Ejemplos 21 a 48:

Producción de espumas blandas frías de poliuretano altamente elásticas

Formulaciones empleadas:

Formulación A:

5 90 partes de poliol con un índice de OH de 32 mg de KOH/g y un peso molecular de 5.500 g/mol, 10 partes de un poliol polimérico (43 % de SAN) con un índice de OH de 20 mg de KOH/g, y un peso molecular de 5.000 g/mol, 1,2 partes de estabilizador, constituido por una disolución al 10 % del correspondiente siloxano en un polipropilenglicol iniciado con butanol de peso molecular 400, 4 partes de agua, 0,9 partes de dietanolamina, 0,4 partes de TEGOAMIN® MS 40 (Goldschmidt GmbH), 0,06 partes de TEGOAMIN® BDE (Goldschmidt GmbH), 0,6 partes de glicerina y 46 partes de isocianato (T80 = mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno en proporción 80 : 20).

10 Formulación B:

15 73 partes de poliol con un índice de OH de 32 mg de KOH/g y un peso molecular de 5.500 g/mol, 27 partes de un poliol polimérico (43 % de SAN) con un índice de OH de 20 mg de KOH/g, y un peso molecular de 5.000 g/mol, 1,5 partes de estabilizador, constituido por una disolución al 10 % del correspondiente siloxano en un polipropilenglicol iniciado con butanol de peso molecular 400, 4 partes de agua, 0,9 partes de dietanolamina, 0,4 partes de TEGOAMIN® 33 (Goldschmidt GmbH), 0,06 partes de TEGOAMIN® BDE (Goldschmidt GmbH), 0,6 partes de glicerina y 46 partes de isocianato (T80 = mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno en proporción 80 : 20).

Formulación C:

20 70 partes de poliol (Voranol® HF 505 de Dow) con un índice de OH de 29 mg de KOH/g y un peso molecular de aproximadamente 6.000 g/mol, 30 partes de un poliol polimérico (Voralux® HL 400) (43 % de SAN) con un índice de OH de 33 mg de KOH/g y un peso molecular de 3.000 g/mol, 0,8 partes de estabilizador, constituido por una disolución al 10 % del correspondiente siloxano en un polipropilenglicol iniciado con butanol de peso molecular 400, 4,5 partes de agua, 1,75 partes de dietanolamina, 0,12 partes de TEGOAMIN® ZE 1 (Goldschmidt GmbH), 0,08 partes de TEGOAMIN® BDE (Goldschmidt GmbH), 0,12 partes de Kosmos® 29 y 1,2 partes de Voranol® CP 1421 (de Dow) y 53 partes de isocianato (T80 = mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno en proporción 80 : 20).

Formulación D:

30 100 partes de poliol con un índice de OH 35 mg de KOH/g y un peso molecular de 5.000 g/mol, 0,6 partes de estabilizador en los Ejemplos 43 y 45, y 0,3 partes en los Ejemplos 44, 46, 47 y 48, estando constituido el estabilizador por una disolución al 10 % del correspondiente siloxano en un polipropilenglicol iniciado con butanol de peso molecular 400, 3 partes de agua, 2 partes de trietanolamina, 0,6 partes de TEGOAMIN® 33 (Goldschmidt GmbH) y 0,2 partes de dietanolamina, y una mezcla de 18,5 partes de MDI polímero (44V20 de Bayer) y 27,7 partes de TDI (T80).

Ejemplos 21 a 25:

35 Producción de espuma de moldeo con la Formulación A

Las espumas se producen de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, añadiéndose a continuación el isocianato y agitándose rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se introdujo la mezcla de reacción en un molde empleado industrialmente para un asiento de automóvil, que estaba calentado a una temperatura de 65°C, y se dejó endurecer la masa durante 6 minutos. A continuación se valoró la aptitud para presión (AD) de la espuma con valores de 1 a 10, representando el valor 1 una espuma de células muy abiertas, y el valor 10 una espuma de células muy cerradas. Además se valoró la fluidez (FL) de la masa espumante con valores de 1 a 5, representando 1 muy buena fluidez y 5 muy mala fluidez. Estos efectos se observan especialmente en puntos de estrechamiento en el molde. Después se cortaron las espumas para valorar la calidad (película y zona marginal) y determinar el número de células (ZZ). En la siguiente Tabla 3 se reúnen los resultados de los Ejemplos 21 a 25. Se indican las valoraciones y el siloxano empleado en cada caso. Desde el punto de vista de valoración técnica de aplicación, son empleables conveniente y técnicamente todas las espumas de PU HR indicadas en este caso.

Tabla 3:

## ES 2 693 431 T3

Resultados de los Ejemplos 21 a 25 bajo empleo de la Formulación A

Ejemplo	AD	FL	ZZ	Película	Zona marginal	Siloxano del Ejemplo
21	2	2	11	Buena	Buena	4
22	2	2-3	11	Muy buena	Muy buena	3
23	1	1	10	Buena	Muy buena	5
24	1	1	10	Buena	Buena	6
25	1-2	2	11	Buena	Buena	7

Ejemplos 26 a 33:

Producción de espuma en bloques con la Formulación C

- 5 Las espumas se produjeron de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto isocianato, añadiéndose a continuación el isocianato y agitándose rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a un depósito revestido con papel con una superficie básica de 28 x 28 cm. Se determinó la altura de ascenso (SZ en cm) y el descenso (RF en cm). La purga (AB) de la espuma se evaluó con valores de 0 a 3, asignándose 0 a una purga deficiente, o bien no reconocible, y 3 a una purga muy fuerte, esperándose valores de 1 a 2. Se denomina descenso la disminución de la altura de ascenso en cm en el intervalo de un minuto después de alcanzar la máxima altura de ascenso. Se denomina purga la evaporación de gases propulsores de las células abiertas de la espuma.

- 10 Tras el endurecimiento de la espuma se cortó ésta y se determinó el número de células (ZZ en cm<sup>-1</sup>), valorándose generalmente asimismo la calidad de la espuma (distribución de tamaños de grano, zonas marginales). En la siguiente Tabla 4 se reúnen los resultados de los Ejemplos 26 a 33. Se indican las valoraciones y el siloxano empleado en cada caso.

Tabla 4:

Resultados de los Ejemplos 26 a 33 bajo empleo de la Formulación C

Ejemplo	SH	RF	AB	ZZ	Calidad	Sil. del Ejemplo
26	26,5	0,2	2	8	Buena	12
27	26,8	0,6	1-2	9	Buena	11
28	26,2	2,1	1	9	Buena (moderadamente)	15
29	27,8	0,2	1	7	Buena (moderadamente)	18
30	25,9	1,7	1	8	Buena	17
31	27,0	0,1	2	9	Buena	14

## ES 2 693 431 T3

Ejemplo	SH	RF	AB	ZZ	Calidad	Sil. del Ejemplo
32	26,3	1,9	1	8	Buena (moderadamente)	13
33	26,8	0,2	1	9	Buena	10

Ejemplos 34 a 48:

Producción de espuma de moldeo con las formulaciones B y D

- 5 Las espumas se obtuvieron de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, añadiéndose a continuación el isocianato y agitándose rápidamente a un índice de revoluciones de agitador elevado. Después se introdujo la mezcla de reacción en un molde rectangular con las dimensiones 40 x 40 x 10 cm, que se había calentado a una temperatura de 40°C en el caso de la Formulación D y a una temperatura de 65°C en el caso de la Formulación B, y se dejó endurecer la masa durante 6 minutos en el caso de la Formulación B y durante 10 minutos en el caso de la Formulación D.
- 10 A continuación se midieron las fuerzas de compresión. En este caso se comprimieron las espumas 10 veces a un 50 % de su altura. En este caso, el 1<sup>er</sup> valor de medida (AD 1 en Newton) es una medida de las células abiertas de la espuma. A continuación se comprimió por completo (manualmente) (apertura de las células cerradas comprimibles) para poder determinar la dureza de la espuma comprimida en el valor de medida nº 11 (AD 11 en Newton). Después se cortaron las espumas para valorar película y zona marginal, y para determinar el número de células (ZZ). En la
- 15 siguiente Tabla 5 se reúnen los resultados de los Ejemplos 34 a 48. Se indican las valoraciones, la formulación empleada (F) y el siloxano empleado en cada caso.

Tabla 5:

Resultados de los Ejemplos 34 a 48 bajo empleo de las formulaciones B, o bien D

Ejemplo	F	AD 1	AD 11	ZZ	Película	Zona marginal	Siloxano del Ejemplo
34	B	1754	185	11	Buena	Buena	9
35	B	1889	162	11	Buena	Buena	10
36	B	1827	173	12	Buena	Buena	2
37	B	1772	170	12	Buena	Buena	2
38	B	1887	163	12	Buena	Buena	5
39	B	1831	166	12	Buena	Buena	6
40	B	1784	165	12	Buena	Buena	7
41	B	1550	155	12	Buena	Buena	19
42	B	1701	149	12	Buena	Buena	20

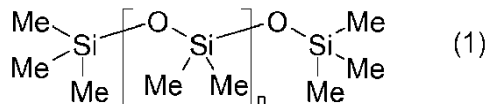
## ES 2 693 431 T3

Ejemplo	F	AD 1	AD 11	ZZ	Película	Zona marginal	Siloxano del Ejemplo
43	D	1616	150	11	Buena	Buena	1
44	D	1213	132	10	Buena	Buena	13
45	D	1002	111	11	Buena	Buena	13
46	D	1405	132	10	Buena	Buena	3
47	D	1304	131	11	Buena	Buena	19
48	D	1351	129	11	Buena	Buena	20

Se pudo mostrar que tanto las composiciones no destiladas como también las composiciones de reorganización destiladas, que se obtuvieron conforme al procedimiento según la invención, son apropiadas como aditivo (estabilizador, regulador celular) en espuma de PU HR.

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la reorganización de polidimetilsiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico para la producción de composiciones que contienen polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1)



5 con una longitud de cadena  $N = n + 2$ , siendo la proporción de polidimetilsiloxanos con  $N = 6$  y  $N = 7 \geq 20 \%$  en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos,

caracterizado por que se emplean resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico con contenidos en agua de un 8 a un 25 % en peso, determinables como se indica en la descripción, y por que se emplea como polidimetilsiloxanos una mezcla que presenta hexametildisiloxano y/u octametiltrisiloxano y ciclos de siloxano,

10 ascendiendo de un 20 a un 58 % en peso la proporción de polisimetilsiloxanos de longitudes de cadena  $N = 6$  a  $N = 12$  ( $N_{6-12}$ ) en la composición obtenida directamente como producto reorganizado, referido a la masa de polidimetilsiloxanos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplea una resina de intercambio catiónico cuyo producto P de superficie específica y diámetro de poro medio P asciende a  $\geq 2,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$  y cuya superficie específica A asciende a  $\geq 35 \text{ m}^2/\text{g}$ .

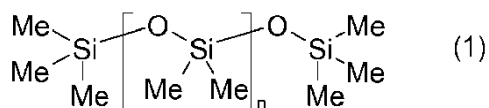
3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se emplea una resina de intercambio catiónico cuya superficie específica media asciende de 35 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ .

4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la reorganización se lleva a cabo a una temperatura de 10 °C a 110 °C.

20 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la reorganización se lleva a cabo durante un intervalo de tiempo de 30 minutos a 5 horas.

6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que a partir de la mezcla de polisiloxanos obtenida se separa una cantidad parcial con un intervalo de ebullición deseado, y el resto, que no presenta el intervalo de ebullición deseado, se emplea de nuevo como material de partida (polidimetilsiloxanos) en la reorganización.

25 7.- Composición que contiene polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1)



30 con una longitud de cadena  $N = n + 2$ , siendo la proporción de polidimetilsiloxanos con  $N = 6$  y  $N = 7 \geq 20 \%$  en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos, obtenible según un procedimiento para la reorganización de polidimetilsiloxanos en resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico, que está caracterizado por que se emplean resinas de intercambio catiónico de ácido sulfónico con contenidos en agua de un 8 a un 25 % en peso, determinables como se indica en la descripción,

y ascendiendo de un 20 a un 58 % en peso la proporción de polisimetilsiloxanos de longitudes de cadena  $N = 6$  a  $N = 12$ , referido a la masa de polidimetilsiloxanos.

35 8.- Composición según la reivindicación 7, caracterizado por que es obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.

- 9.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizada por que la proporción de polidimetilsiloxanos con  $N \geq 13$  asciende a  $< 7\%$  en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos.
- 5 10.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada por que la composición contiene de un 20 a un 58 % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena N de 6 a 12,  $\geq 7\%$  en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena N de  $\geq 13$  y de un 35 a un 73 % en peso de polisiloxanos con longitudes de cadena de  $N = 2$  a 5 y siloxanos cíclicos con 4 o 5 átomos de silicio.
- 10 11.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizada por que la composición contiene de un 20 a un 35 % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena N de 6 y 7, un 3 a un 23 % en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena N de 8 a 12,  $\geq 7\%$  en peso de polidimetilsiloxanos con una longitud de cadena N de  $\geq 13$  y de un 35 a un 73 % en peso de polisiloxanos con longitudes de cadena de  $N = 2$  a 5 y siloxanos cíclicos con 4 o 5 átomos de silicio.
- 12.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que la proporción másica Q de polidimetilsiloxanos con  $N = 6$  o 7 respecto a los polidimetilsiloxanos con  $N = 13$  a 18 asciende de 4 a 60.
- 15 13.- Composición según una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizada por que la suma de proporciones de polidimetilsiloxanos con  $N < 6$  y de proporciones de siloxanos cíclicos con 4 o 5 átomos de silicio asciende a un 40 hasta un 70 % en peso, referido a la masa de polidimetilsiloxanos.
- 14.- Composición según una de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizada por que contiene menos de un 1 % de compuestos que presentan una temperatura de ebullición que es menor que la temperatura de ebullición de polidimetilsiloxanos de la Fórmula (1) con  $N = 6$ .
- 20 15.- Empleo de composiciones según una de las reivindicaciones 7 a 14 como estabilizadores en espumas de poliuretano.
- 16.- Empleo de composiciones obtenibles conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 como estabilizadores en espumas de poliuretano, empleándose aquellas composiciones que se obtienen directamente como productos de procedimiento a partir de la reorganización sin un paso de elaboración adicional.
- 25 17.- Empleo según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que las composiciones se emplean como estabilizadores en espumas de poliuretano altamente elásticas.