

302288



PATENTE DE INVENCION

"SILICONE OILS".

302288

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS
CELULARES".

Solicitante: LANKRO CHEMICALS LIMITED, entidad inglesa,
residente en: Bentoclyffe Works, Salters Lane,
P.O. Box 1, Eccles, Manchester, Inglaterra.

Este invento se refiere a procedimientos para la obtención de poliuretanos y, más especialmente, a un procedimiento perfeccionado para la obtención de caucho celular de poliuretano, y

5. resina.

302288



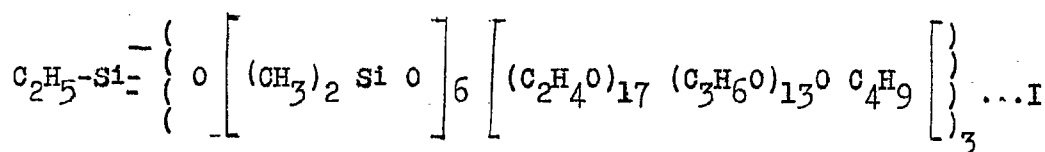
- Es bien conocido el preparar poliuretanos celulares por el llamado procedimiento de "una pasada" o de "una etapa" en el que un éter de glicol polioxialkilénico, polihidroxilado, se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico. En el sistema de reacción se incluyen agua y/o un agente orgánico de insuflación, corrientemente un hidrocarburo halogenado. Se han propuesto muchos sistemas catalizadores incluyendo compuestos organo-estaño, con un enlace carbono-estaño, (tales como dilaurato de estaño dibutilo) octoato estannoso, trietileno diamina, N, N, N', N'-tetrametil-1,3-butano diamina y N-metil morfolina. El procedimiento moderno de "una pasada", depende de una mezcla compleja de estos catalizadores, junto con un copolímero bloque de siloxano-oxialkileno, como estabilizador de espuma. Para este objeto, se han sugerido una variedad muy grande de copolímeros bloque siloxano-oxialkileno. Aunque la gran mayoría de los sugeridos son incapaces de producir espumas de uretano en "una pasada", un pequeño número producen espumas bastante bastas y comercialmente inaceptables, con densidades de 50 a 70 kg/m³. Las consideraciones económicas precisan espumas de una densidad de 30 kg/m³ o incluso de 16 kg/m³, o inferior. Estas espumas han de tener una estructura fina y poseer buenas propiedades físicas. Las propiedades importantes comprenden capacidad para soportar las cargas; resiliencia; resistencia a la distorsión permanente; buena elongación a la rotura; buena resistencia al desgarrar; resistencia al envejeci-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

302288



miento por humedad y termo. De los muchos aceites de silicona propuestos para la producción de espumas flexibles, los únicos que han logrado una aceptación comercial importante, tienen composiciones y estructuras análogas al copolímero bloque siloxano-oxial-

- 5. kileno:



- 10. cuya producción se describe en la Memoria de la Patente Británica N° 804.369. Por buenos que sean estos aceites de silicona, resulta sin embargo difícil obtenerlos de modo absolutamente reproducible.

De acuerdo con los requerimientos rigurosos

- 15. de la industria moderna de espumas, incluso las ligeras variaciones pueden tener consecuencias serias en las formulaciones de espumas altamente alteradas. Las variaciones pueden dar lugar a grietas en la espuma. Otros defectos incluyen el abatimiento de

- 20. la espuma para dar una base espesa y dura, o estructuras bastas e irregulares de espumas que recuerdan el queso de Gruyere. El coste del aceite de silicona es una parte apreciable del coste total de la espuma de uretano.

- 25. Este invento, puede proporcionar un procedimiento para obtener espuma de uretano, especialmente de baja densidad, que tenga mayor facilidad de trabajo, que los procesos existentes, que requieren un delicado equilibrio de productos químicos catali-

- 30. zador, estabilizador de espuma, temperatura y grado

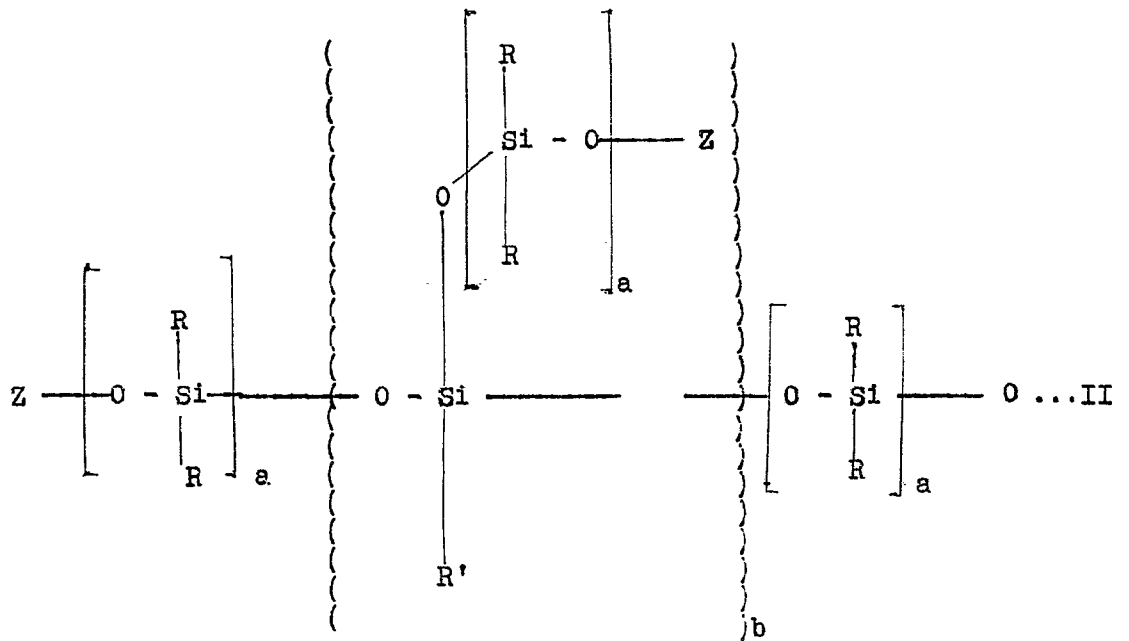


de mezclado.

De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la producción de poliuretanos celulares, que comprende el hacer reaccionar un glicol polioxiálkilénico polihidroxilado de peso molecular 500 como mínimo, con un polisocianato orgánico, en presencia de (a) uno o más catalizadores que contengan compuestos de estaño y aminas terciarias y (b) un estabilizador de espumas constituido por un copolímero bloque de xiloxano-oxiálkileno, de la fórmula general

5.

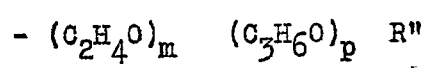
10.



25.

en la que : a es de 4 a 10; b es de 2 a 9; R y R' son residuos hidrocarburoados que pueden se iguales o distintos en toda la molécula polímera; los residuos hidrocarburoados R, acoplados a cualquier átomo de silicio, son iguales o distintos; Z es un residuo polioxiálkilénico que puede representarse por:

30.



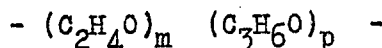
-5-
302288



en la que el total de $m + p$ está comprendido entre 15 y 60, y en el que el valor de p es de entre 0,4 m y $3m$, y R'' es un residuo hidrocarburado que puede ser igual o distinto en los distintos residuos Z .

5. Son ejemplos de R'' los residuos alquílicos inferiores, que contengan de 1 a 6 átomos de carbono y fenilo. R y R' se eligen con preferencia del grupo metilo, etilo, vinilo y fenilo.

10. Una parte (hasta el 20% en moles) de Z puede substituirse por un radical divalente, de tal modo que dos radicales Z se substituyen por un radical divalente, tal como:



15. Como variante, en estos casos, las valencias restantes no satisfechas de la fórmula II pueden satisfacerse, mediante residuos R_3Si- . Es posible, sin embargo, que las valencias libres de dos o más estructuras de la fórmula II, se unan para constituir una molécula ampliada.

20. Los copolímeros siloxano-polioxilalquileno preferidos, son aquellos en que: a es de 5 a 8; b es de 2 a 5 y R , con preferencia es metilo o una mezcla de metilo con otros residuos hidrocarburados, con preponderancia de residuos metilos. Se prefiere, sin embargo, que los otros residuos hidrocarburados se elijan del grupo vinilo, etilo y fenilo. R' con preferencia es igual a R , o etilo, vinilo, fenilo o una mezcla de estos residuos.

30. La fórmula II antes indicada, representa una estructura media en la que el residuo siloxano

- 6 -
302288



- es una mezcla estadística. Por sí misma, la fórmula empírica II no proporciona una representación suficiente del tipo de aceite de silicona modificado eficaz en las espumas de uretano. Para mayor efectividad, es esencial que la distribución de polímero en el interior del bloque silicona, llegue a, o por lo menos cerca de, una distribución estadística. Esto significa que lo mismo que el equilibrio entre bloque silicona de distinto peso molecular, debe existir
5. también, dentro de cada bloque silicona, una distribución estadística de los grupos sustituyentes R, R' cuando éstos sean distintos y una distribución estadística de átomos de silicona acoplados a dos o tres átomos de oxígeno, respectivamente.
10. En la actualidad, no existe medio alguno para calcular el equilibrio, ni método analítico específico para determinar este estado de equilibración. Sin embargo, puede demostrarse que con un tiempo creciente de equilibración y/o con un contenido mayor de catalizador, se llega a un punto en el que la efectividad de un siloxano para la preparación de un estabilizador de espuma, no aumenta ya más. Este punto coincide con la consumación del equilibrio.
15. La preparación de estos copolímeros bloques siloxano-oxialkileno, se describe en la Solicitud de Patente Británica núm. 20,612/60, pendiente de resolución, y en la Solicitud de Patente Británica núm. 36,706/61, en igual estado. Se comprenderá que no todos los copolímeros siloxano-oxialkileno descritos en las solicitudes anteriores, son igualmente efica-
- 20.
- 25.
- 30.

3022882



ces en la producción de espumas de uretano.

- La fórmula II anterior, idealiza la estructura de los residuos oxialkilénicos. Estos residuos son también estadísticamente distribuidos con respecto al tamaño molecular, y en menos grado, con respecto a la distribución en el interior de cualquiera cadena de los residuos oxietileno, oxipropileno. El residuo polioxialkileno, puede derivarse de un éter monohidrocarbílico de un diol polioxialkilénico.
5. Este alcohol se obtiene por el método conocido de reaccionar óxido de etileno y 1:2 óxido de propileno, con un alcohol fenol monohídrico, con preferencia en presencia de un catalizador de metal alcalino. Los residuos oxietilénico y oxipropilénico pueden distribuirse estadísticamente en toda la cadena oxialkilénica, o pueden hallarse presentes en forma de bloque. Se prefiere que los valores de p y m se elijan de tal modo que el peso molecular del residuo polioxialkilénico sea de 1,200 a 2,200. Este valor es $44m + 58p + R''$. Se prefiere también que los residuos oxipropilénicos estén comprendidos entre 50% y 75% en peso de los residuos oxialkilénicos totales. Con preferencia, R'' es un residuo hidrocarbílico que contenga no más de 8 átomos de carbono y ventajosamente puede ser metilo, etilo, butilo, fenilo, cresilo o bencilo. Es preferible que una proporción elevada de la parte terminal de cada cadena polioxialkilénica, o sea, la más alejada de R'' , consista en residuos oxipropilenos, ya que éstos proporcionan enlaces silicio-oxígeno-propileno, que
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- son más resistentes a la hidrólisis cuando los estabilizadores de espuma a que este invento se refiere, forman parte del sistema catalizador acuoso, que generalmente se aguarda antes del empleo. Esta distribución de los residuos oxietileno y oxipropileno puede obtenerse por polimerización en bloque, o por polimerización mezclada, al azar en bloque, utilizando el catalizador preferido de metal alcalino para polimerizar el óxido de alquileno. Aunque se prefiere la polimerización parcial en bloque, la polimerización al azar resulta adecuada a condición de usarse un catalizador de metal alcalino para producir el alcohol polioxialkilénico. El residuo óxido de butileno, puede substituirse por hasta el 10% en peso de los residuos oxipropilénicos, sin efectos perjudiciales.
- 5.
- 10.
- 15.

Los éteres de glicol polioxietilénico polihidroxiado, preferidos para obtener espumas flexibles de poliuretano, son los dioles polioxialkilénicos de peso molecular 1,000-3,000 y los trioles polioxialkilénicos de peso molecular 1,000-6,000.

20.

Los éteres de glicol polioxialkilénico, polihidroxiado, para espumas rígidas, son éteres triglicólicos o superiores, hidroxiados, de pesos moleculares comprendidos entre 500 y 1,200.

- 25.
- Los éteres de glicol polioxialkilénico polihidroxiado, pueden obtenerse por métodos conocidos y, con preferencia, se preparan haciendo reaccionar 1:2 óxido de propileno en presencia de un catalizador de metal alcalino, con iniciadores convencionales de peso molecular reducido que pueden incluir glicol
- 30.



302288

- etilénico, glicol 1:2 propilénico, butano-diol o glicol dietilénico, para obtener poliéteres dihidroxiterminados; glicerol, trimetilol, propano o hexanotriol para obtener éteres de glicol trihidroxilados;
5. pentaeritritol o alfa metil glucósico para obtener tetroles y sorbitol para obtener hexoles. Aunque para el óxido de 1:2 propileno se prefieren homopolímeros, pueden usarse ventajosamente copolímeros de óxido de etileno y óxido de 1:2 propileno que contengan hasta el 20% en peso de residuos oxietilénicos, en algunas formas de este invento. Algunos de estos poliéteres, se describen en la Solicitud pendiente de Patente Británica núm. 1,470/63. Pueden usarse mezclas de uno o más éteres de glicol polioxiálkilénico polihidroxilado.
10. Los catalizadores preferidos para la polimerización del óxido de alqueno, son el sodio metálico disuelto en el iniciador para proporcionar un alcóxido sódico, el metóxido sódico, la sosa cálcica o la potasa cáustica, ya que tienden a producir alcoholes secundarios de la polimerización del óxido de 1:2 propileno.
15. 20.

- El poliisocianato orgánico utilizado en la reacción, puede ser un compuesto alifático, aromático o ciclo-alifático, y puede contener grupos sustituyentes a condición de que estos grupos no interfieran la reacción de uretano. Los compuestos de isocianato preferidos, son los que contienen de 2 a 6 grupos isocianato o isotiocianato. Son ejemplos de estos compuestos el diisocianato y el di-isotiocianato
25. 30. polimetilénicos; el diisocianato de hexametileno; el

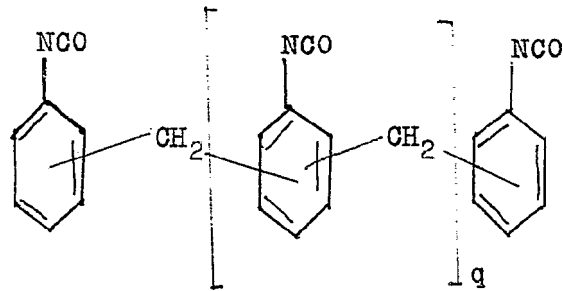


302288

diisocianato de xileno; el diisocianato de 1 metil 2:4 fenileno; el diisocianato de 1 metil 2:6 fenileno; y el 4,4' diisocianato-difenil metano. Los compuestos

- 5. preferidos son los isocianatos aromáticos. Los isocianatos preferidos para las espumas flexibles, son los diisocianatos aromáticos, en especial el diisocianato de tolueno que contenga alrededor del 80% de tolileno-2:4 diisocianato y 20% de tolileno-2:6 diisocianato. Los isocianatos preferidos para las espumas rígidas, tienen la fórmula general:

10.



15.

en la que u está comprendido entre 0 y 3. Estos isocianatos polialkilpolifenílicos son mezclas estadísticas y pueden prepararse por el método descrito en la Memoria de la Patente Británica núm. 687.055. Los

20.

isocianatos comerciales preferidos se cree que son de esta estructura general y entre ellos pueden citarse "Desmodur 44V" (Marca Comercial Registrada de la Farbenfabriken Bayer A.G.) y "P.A.P.I!" (Marca Comercial Registrada de la Carwin Chemical Co.).

25.

Los catalizadores de estaño para usarse en este invento, comprenden los bien conocidos para la fabricación de espumas de uretano por el procedimiento de "una pasada", que incluyen las sales estannosas de ácido orgánico que contenga más de 4 átomos de carbón tales como el octoato estannoso, oleato estan-

30.

- 11 -
302288



- noso, la sal estannosa de ácido gamma (2-metil, 4-cloro-fenoxi butírico, la sal estannosa de ácido gamma (butilfenoxiterciario) butírico, compuestos estaño-orgánicos con un enlace directo carbono-estaño, tales como el dilaurato estaño-dibutilo.
5. Los catalizadores de estaño preferidos, son la sal estannosa de ácidos orgánicos que contengan de 6 a 10 átomos de carbono. Los catalizadores de amina terciaria, incluyen trietilamina, trietanolamina, N-metil morfolina; 1:4 diazo biciclo, - 2:2:2 -octano (Trie-tileno diamina); N,N,N',N', tetrametil - 1:3 -butano diamina. El catalizador de amina preferido es la trietilen diamina. Se prefiere además utilizar catalizadores mezclados constituidos por uno o más compuestos de estaño con una o más aminas terciarias. La combinación de catalizadores preferidos contiene una sal de estaño preferida y trietilen diamina.
- 10.
- 15.

- Las espumas flexibles pueden obtenerse por el método bien conocido de hacer reaccionar un poliisocianato, un éter de glicol polioxiálkilénico polihidroxilado, y agua. La reacción entre los grupos isocianato y agua, proporciona degradación adicional en la estructura polímera y, simultáneamente, dióxido de carbono utilizado como agente de insuflación. Para obtener espumas blandas y elásticas, se utilizan ventajosamente agentes auxiliares de insuflación, en general, hidrocarburos halogenados. El agente de insuflación puede ser, ventajosamente, triclorofluorometano, diclorodifluorometano o dicloruro de metileno.
- 20.
- 25.
- 30.



302283

Las espumas rígidas para utilizarse como aislantes térmicos, se preparan con preferencia utilizando solamente triclorofluorometano, o éste mezclado con diclorodifluorometano, como agente de insuflación.

5. Las cantidades de poliisocianato orgánico utilizadas, están comprendidas entre 80% y 110% y, más corrientemente, entre 103% y 108% de la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con todos los grupos hidróxilos y toda el agua presente en el sistema.

10. La cantidad de agua que se emplea para la obtención de espumas de uretano, puede variar entre 0 para espumas rígidas y 5 partes en peso, % partes de éter de glicol polioxiálkilénico polihidroxilado (denominado a continuación polioliol).

15. La cantidad de aceite de silicona que se emplea, depende de la naturaleza de la espuma y se indica mejor haciendo referencia a los ejemplos. En general, será de 0,2 a 1 parte de aceite de silicona por 100 partes de polioliol para una espuma rígida, y de 0,5 a 3 partes por 100 partes de polioliol, para una espuma flexible.

20. La cantidad de catalizador empleada, varía también con la espuma y se aclara en los ejemplos. Las concentraciones preferidas para los catalizadores, son: para las sales de estaño, de 0,2 a 1,2 partes/100 partes de polioliol; para la trietileno diamina, de 0,1 a 0,5 partes/100 partes de polioliol, para el dilaurato de estaño dibutilo, de 0,01 a 0,25 partes/100 partes de polioliol.

25. 30.



32



Acetate de
silicona
No. N O T A S .

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10a	10b	10c	10d
7.1	6.1	8.1	5.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.17	6.17	6.17	6.17
2,5	4.0	5.0	2.6	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
-CH ₃	(1)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
-CH ₃	-CH ₃	(2)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
-nC ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉	-nC ₄ H ₉
12.5	18.1	20.4	13.2	19.9	15.9	19.9	15.9	18.2	16.0	16.0	16.0	16.0
13.5	18.1	13.6	5.0	15.1	18.1	15.1	18.1	16.7	16.0	16.0	16.0	16.0
(1)	(1)	(2)	(3)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)			
90% (molar)-CH ₃ ; 10% (molar)-C ₆ H ₅	30% (molar)-CH=CH ₂ (vinilo); 70% (molar)-CH ₃	50-50 políester aleatorio; peso molecular medio = 1750	40-60 políester aleatorio; peso molecular medio = 1750	residuos oxietileno-oxipropileno, presentes en forma de bloques, con bloque extremo oxipropileno; peso molecular medio = 1750.	45-55 políester aleatorio; peso molecular medio = 1759	45-57 políester copolímero bloque; peso molecular medio 1630	Gambios en procedimientos de equilibración para bloque polistiroxano.					

302288



Los ejemplos siguientes aclaran este invento. Las partes y porcentajes son ponderales.

- EJEMPLO 1. -

- En este ejemplo se aclara el empleo de
5. aceite de silicona nº 9 (ver Tabla I) para la obtención de una espuma flexible de uretano, utilizando un sistema de "una pasada" de espuma, empleando una amina terciaria única, la trietileno diamina, como catalizador solo.
10. Se pesaron en un recipiente de mezcla 300 partes de un triol polioxipropilénico sobre la base de glicerol, de peso molecular medio 3.000 (valor de hidróxilo 56,1). La temperatura se ajustó a 20°C y se añadieron al triol, mezclándose durante unos
15. 20 segundos, 15 partes de una solución acuosa del catalizador, dietileno diamina y aceite de silicona núm. 9 que contenía 1,2 partes de trietileno diamina, 10,8 partes de agua y 3 partes de aceite de silicona núm. 9. Se evitaron las inclusiones excesivas de
20. aire en esta etapa, por mezcla cuidadosa a baja velocidad, hasta completar la dispersión. Desde un segundo recipiente, se añadieron rápidamente 141 partes de toliileno di-isocianato 80/20, y todo ello se mezcló durante 6 segundos a una velocidad regu-
25. lada, a saber, 2,500 r.p.m. utilizando un agitador tipo disco constituido por un disco metálico plano de 5,7 cm. de diámetro con ocho copas en forma de D embutidas en su superficie a 0,8 cm. de su periferia.
30. La mezcla se vertió en un receptáculo de

302288



cartón. Se obtuvo una espuma del tipo de células o celdillas finas abiertas, de densidad media 28,68 kg/m³.

- EJEMPLO 2. -

5. El aceite de silicona núm. 9, puede emplearse igualmente bien en sistemas de espuma flexible más convencionales, en los que el grado de la reacción de polimerización se controla por la presencia de una sal estannosa, tal como octoato estannoso,
10. a la vez que se utiliza la presencia de un catalizador de amina terciaria, tal como trietileno diamina, para controlar la reacción de los grupos isocianato con el agua presente en el sistema, que da lugar a la insuflación y a las reacciones de degradación. En condiciones de formulación adecuada,
15. la velocidad de mezclado no es tan taxativa como en la obtención de espuma flexible por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, y por tanto se facilita la corrección de defectos que puedan desarrollarse
20. en una instalación de fabricación de espuma en gran escala.

- En este Ejemplo, se pesaron en un recipiente de mezcla 270 partes del triol polioxipropilénico sobre la base de glicerol, de valor de hidróxilo análogo al descrito en el Ejemplo 1. Al recipiente de mezcla se le añadieron 30 partes de una solución al 3% en agua hirviendo, de octoato estannoso, en el mismo triol polioxipropilénico. Con la solución octoato estannoso/triol a baja velocidad,
25. hasta terminar la dispersión completa, una solución
- 30.



- acuosa de catalizador constituida por 0,3 parte de trietileno diamina en 10,8 partes de agua en la que se habían añadido 3 partes del mismo aceite de silicona núm.9 utilizado en el Ejemplo 1. Se agregaron rápidamente 141 partes de tolieno diisocianato 80/20 desde un segundo recipiente, y todo ello se mezcló durante 6 segundos a 7.000 r.p.m. aproximadamente, utilizando un agitador tipo disco, como antes se ha descrito. La mezcla-espuma se vertió en un recipiente de cartón de 64,50 cm²; el tiempo de elevación (período transcurrido hasta alcanzar la máxima altura de la espuma) fué de 78 segundos, después de un curado previo de 10 minutos en horno de aire caliente a 120°C, la espuma se retiró de la caja y se terminó el curado a 120°C. durante dos horas.

Se obtuvo una espuma con una estructura de poros finos, exenta de celdillas cerradas.

- EJEMPLO 3. -

- Se prepararon gran número de espumas utilizando sales de estaño de ácidos carboxílicos diferentes en formulaciones análogas a la descrita en el Ejemplo 2. En cada caso, se preparó una solución concentrada de la sal estannosa en el poliéter, con objeto de facilitar la adición de la pequeña cantidad de estos catalizadores que intervienen en la formulación para espumas flexibles.

- La técnica de preparación de la espuma seguía cuidadosamente a la descrita en el Ejemplo anterior. Se obtuvieron espumas elásticas de buena



estructura abierta, libres de células cerradas o de grietas, utilizando la formulación generalizada siguiente:

	Triol polioxipropilénico (valor de hidróxilo, 56)	100 partes
5.	Sal estannosa (según indica la Tabla siguiente) x	
	Agua	3.6 "
	Trietileno diamina	0.1 "
	Aceite de silicona núm. 9	1.0 "
10.	Diisocianato de toluileno 80/20 (índice 108)	47.0 "

EXPERIMEN TO. N°.	SAL ESTANNOSA de:	Contenido estannosa. %	Cantidad usada en partes formuladas/100 partes de triol polioxipropilénico.	Densidad de la espuma, libras/pie 3.	Valor RMA, libras/50 pulgadas ² al 25% de desviación.
3A	Acido metil cloro fenoxi butírico	17.8	0.9	1.74	37.6
3B	Acido fenoxi butírico	21.0	0.8	1.87	31.0
3C	Acido butil fenoxi terciario butírico	17.6	1.0	1.84	34.1
3D	Acido nonil fenoxi butírico	16.7	1.0	1.88	36.7
3E	Acido variable (C ₉ - C ₁₁ ácido monocarboxílico muy ramificado)	25.5	0.33	1.96	38.5



2288

- La serie siguiente de Ejemplos muestra que el copolímero bloque siloxano-polioxiálkileno de este invento puede usarse con igual éxito para la producción de espumas dotadas de una gran diversidad de propiedades físicas, y que varían desde las espumas llamadas superblandas flexibles, con propiedades deseables para almohadas, y aplicaciones al almohadillado suave, o para cobertores, hasta las de aplicaciones para asientos destinados a sostener cargas elevadas, y las espumas rígidas dotadas de gran proporción de celdillas cerradas, solicitadas en las aplicaciones de aislamiento térmico.
- 5.
 - 10.

- Estas variaciones en el tipo de espuma obtenida se derivan normalmente de cambios en el peso molecular y en la funcionalidad del poliéter empleado en la formulación. En uno de los casos extremos, por ejemplo el que conduce a la producción de espumas super-blandas y flexibles, una reducción en el índice tolileno di-isocianato (T.D.I.) por debajo de 100, o sea el porcentaje de la exigencia estequiométrica para la reacción completa entre los grupos hidroxilo del poliéter y el agua empleada en la formulación, es necesaria para obtener las propiedades más deseables. Las formulaciones para espumas rígidas, por el contrario, no precisan necesariamente la presencia simultánea de un compuesto de estaño y un catalizador de aminas, a causa de la mejor reactividad, y del peso molecular inferior, de los poliéteres altamente funcionales utilizados en su preparación.
- 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

3. 2288



Los distintos cambios de formulación implicados, resultarán evidentes haciendo referencia a los ejemplos siguientes, en todos los cuales se ha empleado el aceite de silicona núm. 9 antes indicado.

5.

- EJEMPLO 4. -

- Se obtuvieron espumas flexibles de propiedades de sostén de cargas relativamente bajas y elasticidad reducida, en presencia del aceite de silicona núm. 9, utilizando un triol de poliéter de peso molecular relativamente reducido (alrededor de 1.000 de peso molecular medio) bien solo o mezclado con hasta el 50% de un triol de poliéter de peso molecular más elevado (por ejemplo de un peso molecular medio de 3,000 a 5,000). La formulación incluía el empleo de un índice T.D.I. de menos de 100 y un equilibrio algo distinto de catalizadores de sal órgano estaño y amina. Previamente se mezclaron 100 partes de un triol polioxipropilénico sobre la base de glicerol, con un valor de hidroxilo de 160,7 (mg. KOH/g) correspondiente a un peso molecular medio de 1048, con 5,3 partes de una solución que contenía 3,6 partes de agua, 0,2 partes de trietileno diamina y 1,5 partes de aceite de silicona núm. 9. La dispersión de la solución acuosa de catalizador se realizó fácilmente por agitación lenta, a causa de la mejor solubilidad de la solución acuosa en el poliéter de peso molecular reducido. Se añadió tolieno di-isocianato 80/20 a esta solución (47,9 partes correspondientes a un índice
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



302288

- T.D.I. de 80) y todo ello se mezcló durante 6 segundos a 3.000 r.p.m., utilizando un agitador tipo disco. La densidad media de la espuma después de dos horas de curado a 120°C. era de 35,16 kg/m³. Otras propiedades físicas, figuran en la Tabla II siguiente. (Experimento 4A).
- 5.

- Se han preparado espumas blandas flexibles, de densidades inferiores, por la incorporación de un agente auxiliar de insuflación, tal como triclorofluorometano (T.C.F.M.). A densidades inferiores se comprobó la conveniencia de incluir 0,05 partes de octoato estannoso y reducir la cantidad de trietileno diamina a 0,15 partes, ambos sobre la base de 100 partes del poliéter. La densidad de la espuma, se redujo a 27,70 kg/m³ por la incorporación de 5 partes de T.C.F.M. sobre la base de 100 partes de poliéter. (Tabla II, experimento 4B).
- 10.
- 15.

- Una aclaración del empleo de una combinación de poliéteres en la producción de espumas blandas flexibles, se refiere a una espuma mecánicamente mezclada, obtenida aproximadamente a razón de 4,3 kg/minuto, utilizando una máquina de "tres corrientes" provista de un mezclador continuo tipo "Clavijas". La formulación era como sigue:
- 20.



302288

	Partes.	Componente.
5.	Triol polioxipropilénico (valor OH = 160,7 mg KOH/g)	80
	Triol polioxipropilénico (valor OH = 56)	20
	Octoato estannoso	0.5
	Triclorofluorometano	10
	Agua	3.6
	Trietileno diamina	0.20
10.	Octoato estannoso	0.5
	Trietileno diamina	0.20
10.	Acetato de silicio núm. 9	1.5
	Tolileno di-isocianato 80/20 (Índice T.D.I. 85)	48.0

Los tres componentes distribuidos, como antes se indica se dosificaron en el grado preciso a través de un cabezal mezclador de 138 cc. de capacidad. El rotor tipo clavijas, giraba entre clavijas estacionarias del cuerpo del mezclador, a una velocidad de 2,400 r.p.m. Se obtuvieron espumas de una estructura de poros finos y abiertos, de una densidad de 23,82 kg/m³.

20.

TABLA II.

Expe- rimen- to. N ^o	Cantidad en trabajo Kg.	Valor hi- dróxi- lo del medio del poliéter	Densidad media de la espuma libras/ pie ³ .	Valor RMA libras 50 pulgadas ² al 25 % compresión	Elasti- cidad % de rebote (1)	Deforma- ción por compre- sión %. (2)
4A	0.45 lote	161	2.17	13.4	12.1	7.5
4B	0.45 lote	161	1.71	8.4	13.6	10.8
4C	4.2 kg/min continuo	140	1.47	9.8	15.4	8.0

- (1) % de rebote de una bola de 12,7 mm. de diámetro que se deja caer verticalmente desde 915 mm. sobre una muestra de ensayo de 50,8 mm. de espesor.
- (2) % de deformación de compresión al 75%, a 70°C durante 22 horas (dejando 30 minutos para la recuperación).



2288
- EJEMPLO 5. -

5. Pueden producirse espumas flexibles dotadas de propiedades superiores de resistencia a la tensión y de elongación, en presencia de aceite de silicona núm. 9, empleando uno de los poliéteres de peso molecular medio 3,500 aproximadamente, como se describen en la Solicitud de Patente núm. 1,470/63. Están constituidos por poliéteres oxipropileno-oxietileno, sobre la base de triol que contienen una pequeña proporción de grupos oxietileno en posiciones no terminales.

10. Un poliéter típico de 3,500 de peso molecular medio, de este tipo, estaría constituido por glicerol como iniciación para la reacción de condensación de oxialkileno, en el que el 84% de los grupos oxialkileno totales inicialmente condensados, son grupos oxipropileno, seguidos por 8% de grupos oxietileno, y terminados por 8% de unidades oxipropileno.

15. Una formulación típica que amplía este tipo de poliéter emplea los componentes siguientes :

	<u>Partes.</u>	<u>Componente.</u>
Polímero (como antes se describe)	100	} I.
Octoato estannoso	0.25	
Agua	3.6	
25. Dabco	0.1	} II.
Aceite de silicona núm. 9	1.0	
di-isocianato de toluileno 80/20 (índice 108)	45.6	} III.

30. Los componentes se combinaron en tres corrientes separadas de componentes de una máquina

302288



y se introdujeron en el cabezal mezclador en la relación precisa. Las tres corrientes se pusieron en contacto en dicho cabezal, de tipo descrito en el Ejemplo 4. Al funcionar con una producción total de 4,1 kg./minuto, se precisó una velocidad de mezcla de 2,300 r.p.m.

5.

Una comparación de las propiedades físicas de las espumas obtenidas partiendo del poliéter modificado, peso molecular medio 3,000 y poliéter no modificado de peso molecular medio 4.000, figuran en la Tabla III siguiente.

10.

La formulación utilizada en el caso de peso molecular medio 3.000, y peso molecular medio 4.000, en los poliéteres sin modificar es la siguiente:

15.

		<u>Partes.</u>	<u>Partes.</u>
	Triol polioxipropilénico		
	Peso molecular medio		
20.	= 3.000	100	
	Peso molecular medio		
	= 4.000		100
	Octoato estannoso	0.3	0.35
	Trietileno diamina	0.125	0.15
25.	Agua	3.6	3.6
	Aceite de silicona núm.9	1.0	1.0
	Di-isocianato de toluileno		
	80/20	47	44.6



Expe- rimen- to. N ^o .	Triol polieter Tipo	peso mole- cular medio	Veloci- dad de mezcla do. r.p.m.	Densi- dad de la es- puma libras pie ³	** Valor RMA		Resis- tencia a laten- sion libras/ pulgada	Elon- ga- cion. %.	Defor- macion por com- presion % *
					Flexion a 25%	a 65%			
5A	Triol polioxi- propileno- nico sin mo- dificar, de peso molecu- lar 3,000 sobre la base de glicerol	3000	3150	1.73	27.6	53.2	17.4	228	4.6
5B	Triol polioxi- propileno- nico modificado de peso molecular 3,500, sobre la base de glicerol	3500	2300	1.70	33.2	66.0	18.3	293	6.6
5C	Triol polioxi- propileno- nico sin modificar, de peso mole- cular 4.000 so- bre la base de glicerol.	4000	3750	1.75	31.7	67.0	15.1	210	4.1

* Compresion 75% a 70°C. durante 22 horas.

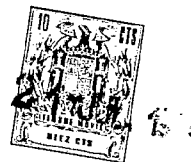
** Valor R.M.A. libras/50 pulgadas 2.

20.

EJEMPLO 6.

25.

Uno de los ensayos más severos de la eficiencia de un fluido de silicona como regulador del tamaño de las celdillas en un sistema de espuma de uretano de una sola pasada, sobre la base de poliéter, lo constituye un sistema que incluye una elevada proporción de agente auxiliar de insuflación (T.C.F.M.). El empleo de hasta 25 partes de T.C.F.M. sobre la base de 100



302288

partes de triol polieterico de peso molecular medio 3000, permite señalar adecuadamente las diferencias de comportamiento al utilizar formulaciones, tales como, las que se indican a continuación. Algunos

5. aceites de silicona, son eficaces en las concentraciones indicadas para 10 partes de TCFM; otros no proporcionan estructuras de espuma satisfactorias con 15 partes de TCFM, pero pueden dar resultado satisfactorio en muchas aplicaciones de espuma. Así, pues,
10. se han clasificado como satisfactorios en todo el comportamiento o resultado, solamente aquellos aceites de silicona que permiten obtener espuma de densidad media comprendida entre 1 y 1,2 libras/pie³ con una estructura de celdillas adecuada, y una porosidad conveniente en una formulación que utilice 25 partes de TCFM para la técnica de mezclado manual.

20. Al aplicar el mezclado utilizando TCFM, la temperatura del poliéter, se restringió a 22°C. con objeto de evitar la vaporización excesiva de TCFM (punto de ebullición = 23,9°C/760 mm.). Las adiciones de TCFM se hicieron al poliéter, octoato estannoso/dilaurato de estaño dibutilo, catalizador acuoso/aceite de silicona, sobre un equilibrio con aplicación lenta, compensándose cada una de las pérdidas de
25. TCFM antes de introducir el di-isocianato de tolueno 80/20.

30. En la signación de la eficiencia relativa de los aceites de silicona, dado que las condiciones con respecto a pesos cargados, mezcla, temperatura y tamaño del recipiente para la espuma están normaliza-



das, puede obtenerse a menudo más información exacta de una medición del ascenso de la altura de la espuma después del curado y de la medición de cualquier tendencia a deprimirse a partir de la altura máxima de ascenso alcanzada durante la preparación, que de la medición de la densidad media de la espuma de una sección específica de la misma.

5.

En la tabla IV se indican una serie típica de resultados obtenidos con las formulaciones siguientes para espumas flexibles a densidad normal reducida. El aceite de silicona implicado, fué el aceite N^o 9.

10.

15.

20.

25.

		Partes.				
		A	B	C	D	E
	Triol polioxipropilénico (valor hidróxilo, 56)	100	—————>			
	Octoato estannoso	0.35	—————>			
	Dilaurato de estaño dibutilo	-	-	-	-	0.03
	Agua	3.3	—————>			
	Trietileno diamina	0.1	—————>			
	Aceite de Silicona N ^o 9	1.0	1.0	1.25	1.5	2.0
	Triclorofluorometano (TCMF)	0	5	10	15	25
	Diisocianato de tolueno 80/20 (Índice 108)	44	—————>			

3000000



1964

TABLA IV.

Expe- rimen to. No.	Ascenso de la espuma *		Densidad de la espuma, ³ libras/pie ³ de 7,5 a 10 cms. de la base.	Estructura de la espuma.
	Altura. cms.	Depresion. cms.		
6A	21.4	-	1.73	} Todas las es- pumas de ex- } tructura acep- } table.
6B	22.7	-	1.56	
6C	25.4	-	1.39	
6D	25.9	-	1.32	
6E	28.6	0.6	1.12	

* Mezcla de formulación basada en 300 g. de poliéter.

Mezcla de espuma vertida en cajas de 10 pulgadas.

15. Tiempo de mezclado, 7 a 9 segundos, a 7.000 r.p.m.

EJEMPLO 7.

Este Ejemplo aclara los procedimientos en que se emplean aceites de silicona N° 1 a 8 antes indicados. Se prepararon una serie de espumas de baja densidad, empleando la formulación siguiente:

20.

	<u>Partes.</u>
Triol polioxipropilénico (Valor de hidróxilo 56)	100
Octoato estannoso	0.35
Dilaurato de estaño dibutilo	0.03
25. Agua	3.3
Trietileno diamina	0.1
Triclorofluorometano	25
Diisocianato de tolieno 80/20 (índice 108)	44
30. El aceite de silicona	2.0

302288



5. Los aceites de silicona N° 2 y N° 5 dieron espumas con densidades de 0,018 a 0.20 g/cc. que tenían estructura fina y uniforme y buena resiliencia. Los aceites de silicona N° 6 y N° 8 dieron espumas mejores aún, con estructuras similares uniformes y finas, y de densidades de 0,016 y 0,0171 respectivamente.

10. Las espumas de los aceites de silicona n° 3 y n° 7 tenían densidades de alrededor de 0,02 g/cc., pero de estructura irregular. La espuma del aceite de silicona n° 1 se aplastó y recuperó su estado.

15. Todos estos aceites de silicona n° 1 a 8, dieron buenas espumas en formulaciones destinadas a dar una espuma con densidades de 0,04 g/cc.

EJEMPLO 8.

20. Se comparó el aceite de silicona n° 9 con un aceite de silicona normal, disponible en el comercio, muy empleado para la preparación de espuma de uretano de una pasada, y que se cree ser similar al descrito en la página 3 de esta Memoria. La formulación usada fué análoga a la empleada en el Ejemplo 7, excepto que la cantidad de aceite de silicona se varió. Los resultados se indican en la Tabla V siguiente y han de compararse con los resultados expuestos en la

25. Tabla VI.

302288
TABLA V.



1954

Experi- mento Nº.	Cantidad de aceite Nº 9.	Densidad de la espuma.	Aspecto de la espuma.	
5.	8A	1.0	0.0205	Fina
	8B	1.25	0.0184	Fina
	8C	1.5	0.0192	Fina
	8D	1.75	0.0187	Fina
	8E	2.0	0.0174	Fina

10.

Los experimentos de la Tabla V se repitieron con substitución del aceite de silicona comercialmente disponible, en lugar del aceite de silicona nº 9. El resultado se indica en la Tabla VI.

15. TABLA VI.

Experi- mento Nº.	Cantidad de aceite de silicona.	Densidad de la espuma.	Aspecto de la espuma.	
20.	8a	1.0	0.0210	Basta
	8b	1.25	0.0198	Irregular
	8c	1.5	0.0187	Fina
	8d	1.75	0.0189	Fina
	8e	2.0	0.0174	Fina

25.

EJEMPLO 9.

Los ejemplos siguientes aclaran el empleo del aceite de silicona nº 9 en la formación de espumas rígidas de uretano con una elevada proporción de



celdillas cerradas 302288²¹

- En el primer experimento, se utilizó, como origen de isocianato, un casi- prepolímero, que se preparó por reacción de 371 partes de diisocianato de tolueno 80/20 con 50 partes de un poliol polioxipropilénico (funcionalidad media = 4,6) con un valor medio de hidróxilo de 500 mg. KOH/g. La temperatura de reacción se elevó a 70°C durante un período de 25 minutos, al cabo de los cuales se añadieron otras 50 partes de poliol. La temperatura se controló a 90°C. por aplicación primero de un refrigerante y luego por caldeo durante un período de 30 minutos. El producto al enfriarse a 25°C. tenía una proporción de isocianato libre (-NCO) de 30% y una viscosidad de 1550 centipoises (viscosímetro Brookfield).
- 5.
 - 10.
 - 15.

- La preparación de una espuma rígida , de acuerdo con este invento, con una proporción elevada de celdillas cerradas y una baja conductividad térmica, implicaba el empleo de TCFM como agente único de insuflación. Esto es preferible al empleo de un sistema que contenga agua o agua más TCFM que introduce dióxido de carbono en la estructura celular, aumentando con ello la conductividad térmica de la espuma total. Un sistema de reacción que implica el empleo del casi-prepolímero anterior (48,5 partes), con otra cantidad de resina usada en su preparación (36,5 partes), junto con 15 partes de TCFM como agente de insuflación, proporcionó una espuma rígida de una densidad media de 1.8 a 2 libras/pie³. El sistema
- 20.
 - 25.
 - 30.



30998924 JUL 1964

- se catalizó con sales órgano-estannosas, tales como octoato estannoso o compuestos orgánicos de estaño, tales como dilaurato de estaño-dibutilo, o por una variedad de aminas. La trietileno diamina, se comprobó que proporcionaba una reacción controlada a una concentración de 0,4 partes por 100 partes de mezcla de espuma. La estructura de las celdillas mejoró, y la densidad se redujo, por la adición de un aceite de silicona de este invento, por ejemplo, el aceite de silicona n° 9.
- 5.
- 10.

- En general, todos los componentes, excepto el casi prepolímero, pueden mezclarse previamente y almacenarse durante un tiempo considerable antes del uso. El componente (B), por tanto, consistía en una mezcla de 36,5 partes de poliéter polifuncional (Valor OH = 500)
- 15.

15 partes de TCFM
0,4 " de trietileno-diamina
0,4 " de aceite de silicona N° 9

20. La espuma se obtuvo poniendo en contacto 52,3 partes de este componente (B) con 48,5 partes del casi-prepolímero antes descrito (componente A) utilizando un agitador tipo disco o molinete. Después de mezclar durante 10 a 12 segundos la mezcla, se elevó durante un período de 2 minutos aproximadamente, y su superficie se secó en 3 a 4 minutos. La espuma era de una estructura de celdillas regulares, y probablemente contenían aire ocluído durante la mezcla; esta característica puede eliminarse por completo
- 25.
30. suministrando los componentes desde una máquina pro-

3022882



5. vista de un mezclador mecánico interno. Como variante, la inclusión de aire puede reducirse al mínimo en el trabajo por partidas, empleando un mezclador especial, sin remolinos, del tipo Rota-mix (vendido por Millroom Accesories & Chemicals Limited, Eccles).

EJEMPLO 10.

10. Un sistema variante de producción de espuma rígida, que evita la preparación de un casi-prepolímero, utiliza un producto no-distilado como origen de isocianato. Estos materiales tienen invariablemente un contenido de isocianato inferior al del diisocianato de tolueno 80/20 (48,5% - NCO) que permite que la reacción controlada continúe con los poliéteres altamente reactivos utilizados para la
 15. preparación de espumas rígidas por la técnica de una pasada.

Entre los isocianatos susceptibles de usarse en este aspecto del invento, son típicos los siguientes:

20.	Porcentaje medio de NCO.	Origen.
Nacconate 4040	38.3	Allied Chemical Co.
Suprasec D	29.5	I.C.I. Limited
Desmodur 44V	32.0	Farbenfabriken Bayer
25. P.A.P.I. (Poliisocianato de poliarilo)	31.3	Carwin Chemical Co.

30. En un experimento especial usando Desmodur 44V (47,1 partes) que constituían el Componente A, se pusieron en contacto con una mezcla constituida por 37,9 partes de polirol polioxipropilénico multifun-

- 33 -
30228821



- cional (funcionalidad media 4,6) análogo al descrito en el Ejemplo anterior (valor de hidróxilo = 500 mg. KOH/g.) que contenía 0,4 partes de trietileno diamina; 0,4 partes de aceite de silicona nº 9 y 15 partes de TCFM. Después de mezclar durante 15-20 segundos, el líquido se vertió en un recipiente de cartón y se dejó ascender sin restricción. El ascenso se completó en unos 2 minutos y la superficie de la espuma estaba libre de pegajosidad en menos de 4 minutos.
5. La espuma una vez curada por reposo durante un día a la temperatura ambiente, tenía una densidad media de 20 libras/pie³, y era de contextura fina y uniforme.

EJEMPLO 11.

15. Los aceites de silicona del tipo descrito en esta Memoria pueden utilizarse en la técnica conocida como pre-espumado, en la que se emplea un segundo agente de insuflación que normalmente tiene un punto de ebullición inferior al TCFM más corrientemente usado. Uno de estos agentes de insuflación es el fluoro carbono diclorodifluoro metano, DCDFM que tiene un punto de ebullición de -29,8°C. A 20°C. la presión desarrollada por este material es de 5,76 kg/cm².
20. La mezcla de los componentes, cuando se emplea el DCDFM, tiene lugar en un recipiente a presión. El DCDFM puede substituir todo o parte de un ingrediente tal como el TCFM. Esto se realiza normalmente, en una máquina con facilidades para la medición y la mezcla de 3 componentes. El compo-
- 25.
- 30.

3022884



1964

- nente A consiste en el origen de isocianato que puede ser el casi-prepolímero descrito en el Ejemplo 10. El componente B, contiene el poliéter, el catalizador trietileno diamina, el aceite de silicona nº 9 y TCFM. El componente C está integrado por DCDFM introducido a través de un medidor de corriente, desde un cilindro sometido a presión de nitrógeno,
- 5.
- En el experimento siguiente, el sistema descrito en el Ejemplo 10 se mezcló con 4 partes adicionales de DCDFM por 100 partes de mezcla total de espuma, en una máquina del tipo antes indicado. La mezcla se realizó bajo una presión de 1,75 kg/cm². Al soltarla del cabezal mezclador, apareció espuma del tipo de densidad relativamente baja, a causa de la volatilización del DCDFM de bajo punto de ebullición. Además se presentó mayor expansión a causa de la dilatación del componente TCFM, bajo la influencia de la reacción exotérmica. Introduciendo el sistema en forma de espuma, en un panel de 51,8 mm. de espesor, se obtuvo una espuma de densidad interna 1,6 libras/pie³ de una sección a través de la muestra. Solo se precisó una ligera "separación" del panel durante la operación de espumado, a causa de la presión relativamente baja desarrollada al trabajar con este sistema.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 12.

- Este ejemplo muestra que mientras la fórmula empírica de un siloxano poliéter modificado desempeña una parte muy importante en la eficiencia del copolímero de siloxano como estabilizador de
- 30.



- espuma, el equilibrio estadístico dentro del bloque de siloxano, constituye un factor muy importante. El equilibrio estadístico en este contexto, significa que el tamaño de los bloques separados de siloxano, así como la distribución de los distintos grupos siloxano dentro de dicho bloque, se han controlado para proporcionar un equilibrio estadístico.
- 5.

- El siloxano poliéter modificado, descrito en el Ejemplo 4, de la memoria completa de la solicitud de patente Británica N° 36706/61, se preparó de distintos modos. En todos los casos, se usó el mismo éter mono-butílico de glicol polietilénico, que tenía un peso molecular de 1703. Los siloxanos modificados tenían todos la misma forma empírica II en la que $a = 6.17$; $b = 3$; $R = R' = CH_3$; y $Z = - (C_2H_4O)_{15,83} - (C_3H_6O)_{15,83} - C_4H_9$. (Ver Tabla I)
10. Las diferencias en la preparación de los siloxanos poliéter modificados, consisten solamente en el procedimiento de equilibrado utilizado para fabricar
15. los siloxanos que contienen átomos terminales de cloro. Los cloro-siloxanos se hicieron reaccionar con el poliéter de un modo exactamente igual. Estos siloxanos se prepararon por la hidrólisis parcial de una mezcla de dimetil dicloro silano y de tricloro silano. El aceite n° 10a corresponde a la fórmula empírica del siloxano con átomos de cloro terminados del Ejemplo 4 de la solicitud de patente Británica antes citada. Se obtuvo por una equilibración durante 5 horas a 100°C. El aceite n° 10b se diferenciaba
20. del producto 10a solamente en que el tiempo de equi-
- 25.
- 30.

302268

- 36 -

21 JUL 1967



- libración se aumentó a 25 horas. El aceite n° 10c tenía un tiempo de equilibración de 10 horas a 100°C. y comparados con el producto 10a, tenía solamente 2/3 de los grupos de catalizador incorporados. El aceite n° 10d difería del producto 10c en que tenía un aumento mitad en el contenido de grupos catalizadores. (Con objeto de no cambiar la composición de los productos finales, las proporciones de átomos de cloro en el siloxano, se aumentaron y redujeron respectivamente para que los productos 10c y 10d correspondieran con el contenido equivalente de catalizador).

Los aceites 10a a 10d se utilizaron para obtener espuma de uretano del modo ya descrito en general. En cada caso la formulación era como sigue:

15. 300 g. de triol polioxipropilénico de peso molecular 3,000
1.05 g. de octoato estannoso
0,09 g. de dilaurato de estaño dibutilo
9,9 g. de agua
0,3 g. de trietileno diamina
20. 6,0 g. de aceite de siljcona 10a a 10d
75,0 g. de tricloro fluorometano
132,0 g. de diisocianato de tolileno (80/20).

- Los componentes se mezclaron perfectamente y se vertieron en cajas de cartón con una base de 28 por 28 cms. las espumas se comparan en la Tabla VII siguiente:

25.

302288

TABLA VII.



Aceite de sílica No.	Altura de la espuma cms.	Tipo de la estructura de la espuma
10a	18	Basta y no uniforme
10b	23.5	Fina y uniforme
10c	20	Fina y uniforme en general, pero con algunos orificios grandes
10d	24.5	Fina y uniforme

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
20. Inglaterra, con fecha 22 de Julio de 1963, bajo el N° 28992/63, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
25. por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIURETANOS CELULARES"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos celulares, caracterizado porque compren-



que puede ser igual o distinto en los diferentes residuos Z.

5. 2^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque una mayor parte de los residuos R son residuos metálicos.
10. 3^a.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque una pequeña proporción de los residuos R son uno o más residuos elegidos del grupo constituido por residuos etilo y fenilo.
15. 4^a.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque todos los residuos R son residuos metilo.
20. 5^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los residuos R' son uno o más residuos elegidos del grupo constituido por residuos metilo, etilo, vinilo y fenilo.
25. 6^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una gran proporción de residuos R' son residuos metilo.
30. 7^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque una gran proporción de los residuos R', son residuos etilo.
- 8^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque todos los residuos R' son residuos metilo.
- 9^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-

3022881



que uno o más de los residuos R" es un grupo alquilo que contenga de 1 a 6 átomos de carbono.

5. 10^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque uno o más de los residuos R" es un grupo fenilo o un grupo metilo, dimetilo o fenilo etil-sustituído.

10. 11^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque hasta el 20% por moléculas de los residuos Z están sustituidos por un radical divalente $-(C_2H_4O)_m$ $(C_3H_6O)_p$ en cantidades tales que un radical di-valente sustituye dos radicales monovalentes Z y de tal modo que por lo menos algunas de las valencias libres de los radicales dan lugar al enlace cruzado de dos o más copolímeros bloque siloxano-oxialquileno de la fórmula general de la reivindicación 1^a; el resto de las valencias libres se satisfacen por reacción con radicales monovalentes y tienen los valores definidos de la reivindicación 1^a.

20. 12^a.- Procedimiento, según reivindicación 11^a, caracterizado porque los radicales monovalentes son uno o más grupos elegidos de los grupos constituidos por silil y siloxanil.

25. 13^a.- Procedimiento, según reivindicación 12^a, caracterizado porque los grupos alquilo de los radicales monovalentes se eligen del grupo de residuos constituido por residuos metilo, etilo, vinilo y fenilo.

30. 14^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-



que a es de 5 a 8. 3 2288²

- 15^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque b es de 2 a 5.
5. 16^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los valores de p y m se eligen de tal modo que el peso molecular del residuo polioxialquilénico Z esté comprendido entre 1.200 y 2.200.
10. 17^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre 50 y 75% en peso de los residuos polioxialquilénicos, está constituido por residuos oxipropilénicos.
15. 18^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una proporción máxima de los grupos terminales de cada residuo polioxialquilénico, comprende residuos oxipropilénicos.
20. 19^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque hasta el 10% en peso de los residuos oxipropilénicos presentes en el residuo polioxialquilénico Z, están sustituidos por residuos óxido de butileno.
25. 20^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éter de glicol polihidroxi polioxialquilénico, es un diol polioxialquilénico con un peso molecular de 1.000 a 3.000, un triol polioxialquilénico de un peso molecular de 500 a 6.000, o un poliol polioxi-
- 30.



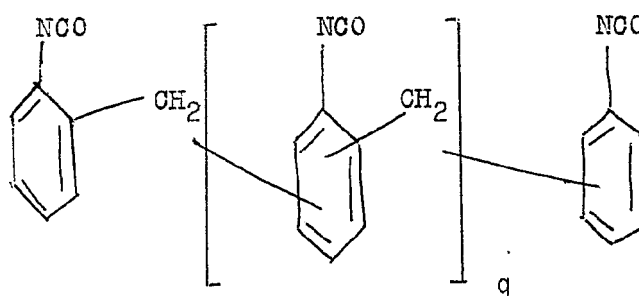
alquilénico que contenga ³⁰²²⁸⁸ más de 3 grupos hidroxilo y de un peso molecular de 500 a 1.200.

5. 21ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliisocianato orgánico contiene de 2 a 6 grupos isocianato o isotiocianato.

22ª.- Procedimiento, según reivindicación 21ª; caracterizado porque el poliisocianato es un isocianato aromático.

10. 23ª.- Procedimiento, según reivindicación 22ª. caracterizado porque el poliisocianato es un diisocianato aromático.

15. 24ª.- Procedimiento, según reivindicación 23ª, caracterizado porque el poliisocianato es de la fórmula general



en la que q es 0 o un entero de 1 a 3.

25. 25ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de estaño utilizado como catalizador, es una sal estannosa de un ácido orgánico que contenga de 6 a 10 átomos de carbono.

30. 26ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina orgánica terciaria utilizada como

- 302288 -



catalizador es trietileno-diamina.

5. 27^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la composición de reacción se halla presente agua en una cantidad de hasta 5 partes en peso por 100 partes de éter de glicol polihidroxi polioxialquilénico.

10. 28^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un agente auxiliar de insuflación que contenga halógeno.

15. 29^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero siloxano-oxialquileno se halla presente en una proporción de 0,2 a 3 partes por 100 partes del éter de glicol polihidroxi polioxialquilénico.

20. 30^a.- Procedimiento para la obtención de poliuretanos celulares; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

LANKRO CHEMICALS LIMITED,

D. GÓMEZ ACEBO Y MODA

2 JUL 1934