

302854

16 Dic 1964

P.- 27.337

S-4988-S



302854

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 6 de agosto de 1964 con el nº 302.854

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES ORGANICAS DE COPOLIMEROS DE POLIOL-SILOXANO "

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de poliol orgánico que contienen cantidades secundarias de grupos organopolisiloxano, y al procedimiento para preparar tales composiciones haciendo reaccionar una cantidad en exceso de poliol orgánico con un organopolisiloxano que contenga al menos un grupo enlazado al silicio, por cada molécula de organopolisiloxano, que sea reactivo con los

5



grupos hidroxilo del poliol orgánico. La presente invención se refiere también a composiciones de espuma de poliuretano que contienen tales composiciones nuevas de siloxano-poliol, y a procedimientos para preparar tales composiciones de espuma de poliuretano.

5

Se sabe en el ramo que las espumas de poliuretano se forman haciendo reaccionar un poliol orgánico con un poliisocianato o poliisotiocianato orgánico, y expandiendo el producto de reacción en forma de espuma mediante agentes de expansión bien conocidos. También se usan diversos catalizadores, tales como aminas y compuestos organometálicos, en la preparación de las espumas de poliuretano. Si el poliol es principalmente un poliéter poliol, la espuma resultante se denomina "poliéter-uretano". Si se usa un poliéster poliol, la espuma se denomina "poliéster-uretano". En la manufactura de espumas de poliuretano es necesario tener células de tamaño uniforme para obtener propiedades uniformes, y es necesario también tener una espuma que no se destruya antes de formar un gel resistente o de curar. En muchos casos no están coordinadas las velocidades de expansión debida a la reacción entre isocianato y agua, que libera dióxido de carbono, o por adición de un agente de expansión por separado, y las velocidades de extensión de cadena y entrecruzamiento, debidos a la reacción entre el isocianato y la amina, incluyendo entrecruzamiento con poliol y reacciones através de átomos de hidrógeno activos sobre enlaces urea y uretano generados. Por tanto, se producen células irregulares grandes si la reacción de formación de espuma es demasiado rápida, o bien se destruye la espuma si la acción de formación de espuma se termina antes de que la

10

15

20

25

30



reacción de entrecruzamiento haya avanzado lo suficiente para proporcionar un producto resiliente fuerte.

5 También se sabe en el ramo que se pueden añadir copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno, en cantidades pequeñas, a las anteriores composiciones de espuma de poliuretano, como agentes tensoactivos para ayudar a la formación de una espuma estable y uniforme que dará como resultado un producto de espuma de poliuretano que
10 tenga estructura celular uniforme. Tales aditivos tensoactivos de copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno anteriormente conocidos se pueden preparar mediante las bien conocidas reacciones entre un oxialcoholeno mono-ol o diol y un siloxano que contenga grupos enlazados al silicio, tales como radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales aciloxi, átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, radicales amino, radicales hidroxilo, radicales carboxialcoholo y radicales epoxialcoholo, los cuales son reactivos con los radicales hidroxilo del oxialcoholeno mono-ol o diol. Generalmente se usan cantidades estequiométricas de cada reaccionantes. Tales copolímeros de bloque y métodos para su preparación se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. 2.834.748 y 2.917.480. Los agentes tensoactivos de copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno se incluyen generalmente en la composición de espuma
25 de poliuretano como aditivo mezclado por separado al polioliol orgánico, al poliisocianato orgánico, o a la mezcla agua-amina que se usa frecuentemente como mezcla agente de expansión-catalizador. En virtud de esto se tienen varias desventajas. Los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno son generalmente insolubles en los medios
30

302854



orgánicos. Por tanto, cuando se mezclan estos componentes, con el tiempo tiende a haber una separación de fases. La mezcla se debe agitar continuamente, o volver a mezclar intimamente después del almacenamiento y antes de su uso
5 en la preparación de espumas de poliuretano. Cuando se mezcla el copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno con el poliisocianato o poliisotiocianato orgánico puede tener lugar la gelificación prematura del poliisocianato o poliisotiocianato, debido a residuos de catalizador generalmente presentes en los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno. Los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno son generalmente solubles en las mezclas de agua-amina, pero el efecto tensoactivo del aditivo copolímero de bloque queda visiblemente disminuido después de solamente
15 te unas horas de almacenamiento. Por tanto, esta solución se debe usar poco tiempo después de haber sido preparada. En vista del estado de las técnicas anteriormente conocidas, sería muy conveniente poder introducir propiedades tensoactivas de siloxano en un componentes de una composición de
20 espuma de poliuretano, sin tener también características o propiedades de manejo no convenientes.

Es un objeto principal de la presente invención proporcionar un poliol orgánico que está modificado con grupos de organosiloxano.

25 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar un poliol orgánico que contiene cantidades pequeñas de grupos organosiloxano enlazados al mismo.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar
30 una composición mejorada para la producción de espumas de

302854



poliuretano.

Es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para producir espumas de poliuretano.

5 Según la presente invención, una composición mejorada de copolímero de polioliol-siloxano orgánico comprende un polioliol orgánico que tenga por término medio más de 2 radicales hidroxilo enlazados al carbono por cada molécula de polioliol, y de aproximadamente 0,025 hasta aproximadamente 6% en peso de grupos organosiloxano, basado tal
10 tanto por ciento en peso sobre el peso total de la composición de polioliol-siloxano orgánico y en el que los grupos organosiloxano están enlazados a algunas de las moléculas del polioliol orgánico formando un copolímero, estando dicho
15 copolímero íntimamente dispersado en el resto del polioliol orgánico. Tal como aquí se usa, la expresión "composición de copolímero de polioliol-siloxano orgánico" se refiere a una composición de moléculas de polioliol orgánico y moléculas de organosiloxano en la que todas las moléculas de
20 organosiloxano están enlazadas a algunas de las moléculas de polioliol orgánico, en forma de copolímero, pero una parte sustancial de las moléculas de polioliol orgánico no están unidas a ninguna molécula de organosiloxano. Los grupos organosiloxano pueden estar unidos directamente a las moléculas de polioliol orgánico a través de enlaces Si-O-C o Si-C,
25 por ejemplo. Las composiciones de polioliol-siloxano orgánico que contienen enlaces Si-O-C son inestables algunas veces en presencia de agua, puesto que el enlace Si-O-C se escinde en presencia de agua. Las composiciones de polioliol-siloxano orgánicos que contienen enlaces Si-C son completamente
30



estables en presencia de agua. Las composiciones mejoradas de polioli-siloxano orgánicos de la presente invención se pueden usar como reaccionantes en la formación de composiciones de espuma de poliuretano, sin necesidad de un agente tensocactivo por separado. Generalmente, si el contenido en siloxano de la composición de polioli-siloxano orgánico es menor que aproximadamente 0,025 μ en peso, la composición no es eficaz por si misma para estabilizar la espuma de poliuretano. Por otra parte si el contenido en siloxano de la composición de polioli-siloxano orgánico es mayor que aproximadamente el 6 μ en peso, no se consiguen ventajas materiales. Se prefiere que la composición de polioli-siloxano orgánico de la presente invención contenga entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 5 μ en peso de grupos siloxano. Las composiciones mejoradas de polioli-siloxano orgánico de la presente invención se han de distinguir de una simple mezcla de polioli orgánico y organosiloxano, o mezcla de polioli orgánico y copolímero de bloque estequiométrico de siloxano-oxialcoholeno en los intervalos anteriormente mencionados de tantos por ciento en peso. Tales mezclas pueden ser incompatibles y pueden tener como resultado una separación de fases, tal como se ha discutido anteriormente. En nítido contraste con esto, las nuevas composiciones de copolímero de polioli-siloxano orgánico de la presente invención tienen la cantidad crítica de grupos organopolisiloxano unidos a algunas de las moléculas de polioli orgánico en forma de un copolímero, y tales moléculas de copolímero están íntimamente dispersadas en el resto del polioli orgánico.

30 Esto es algo más que una simple mezcla. Las composi-

302854



ciones resultantes no tienen la separación de fases inconveniente, y tienen también propiedades tensoactivas mejoradas sobre las propiedades tensoactivas de una simple mezcla de poliol orgánico y organopolisiloxano, o de una mezcla de poliol orgánico y copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno.

Los polioles orgánicos útiles para formar las nuevas composiciones de la presente invención se pueden seleccionar, por ejemplo, de entre uno o más polioles de las siguientes clases de composiciones:

- a) Poliésteres y poliéster-éteres terminados en hidroxilo;
- b) Polihidroxicarbonos, y aductos de los mismos con óxido de alcoholeno;
- 15 c) Trihidroxicarbonos y aductos de las mismas con óxido de alcoholeno;
- d) Alcoholes derivados de mono- y poliaminas por adición de óxidos de alcoholeno;
- e) Aductos de productos de condensación ternaria de 20 amina aromática/fenol/aldehído con óxido de alcoholeno;
- f) Aductos de ácidos de fósforo y polifósforo con óxido de alcoholeno, y diversos fosfitos y fosfonatos terminados en hidroxilo;
- 25 g) Aductos de polifenoles con óxido de alcoholeno;
- h) Politetrametilén glicoles, y similares;
- i) Glicéridos funcionales, tal como aceite de ricino.

Son poliésteres terminados en hidroxilo ilustrativos aquellos que se preparan polimerizando una lactona (preferiblemente una epsilon-caprolactona) en presencia de un inicia-



5 dor activo que contenga hidrógeno, tal como se expone en
la Patente U.S. 2.914.556. Tambien son útiles los polieste-
res del ácido adípico, dioles tales como etilén glicol,
propilén glicol, dietilén glicol, dipropilén glicol, y si-
milares, y trioles tales como 1,1,1-trimetilolpropano,
1,2,6-hexanotriol, glicerina y otros. Tambien se pueden
usar con buenos resultados los copolímeros de lactonas y
óxidos de alcoholeno.

10 Los polihidroxiclcanos ilustrativos incluyen, entre
otros, etilén glicol, propilén glicol, 1,3-dihidroxiropa-
no, 1,3-dihidroxiбутano, 1,4-dihidroxiбутano, 1,4-, 1,5- y
1,6-dihidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6- y 1,6-dihidro-
xi octano, 1,10-dihidroxi decano, glicerina, 1,2,5-trihidro-
xi butano, 1,2,6-trihidroxi hexano, 1,1,1-trimetilole-
15 tano, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrita, xilita, arabita,
sorbita, manita y similares. Tambien se pueden emplear los
aductos de los polihidroxiclcanos anteriormente ejemplifi-
cados con óxido de alcoholeno, preferiblemente los aductos
de dichos polihidroxiclcanos con óxido de etileno, óxido
20 de propileno, epoxibutano, o mezclas de los mismos.

Otra clase útil de polioles que se pueden emplear
son las trialcanolaminas y aductos de las mismas con óxido
de alcoholeno. Las trialcanolaminas ilustrativas incluyen
trietanolamina, triisopropanolamina y tributanolamina. Los
25 aductos con óxido de alcoholeno que se pueden emplear son
preferiblemente aquellos en los que las unidades de oxial-
coholeno de los mismos tienen de 2 a 4 átomos de carbono.

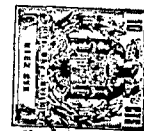
Otra clase util de polioles que se pueden emplear
son los aductos de mono- y poliaminas con oxido de alcohil-
30 leno. Preferiblemente, las mono- y poliaminas se hacen reac-



5 cionar con óxidos de alcoholeno que tengan de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, los epoxibutanos, y mezclas de los mismos. Las mono- y poli-
10 aminas adecuadas para reaccionar con los óxidos de alcoholeno incluyen, entre otras, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, las toluidinas, naftilaminas, etilén diamina, dietilén triamina, trietilén tetramina, 1,3-butanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6- hexanodiamina, fenilén diaminas, toluén diamina, naftalén diaminas, y similares. Entre los compuestos de los grupos anteriores que son de particular interés estan, entre otros, N,N,N',N'-tetraco(2-hidroxi-
15 etil)-etilén diamina, N,N,N',N'-tetraco(2-hidroxi-
propil)etilén diamina, N,N,N',N',N'-pentaco(2-hidroxi-
propil)di-
etilén triamina, fenildiisopropanolamina, aductos superiores de anilina con óxido de alcoholeno, y similares. Otros que merecen especial atención son los aductos de anilina o productos de condensación de anilina sustituida/formaldehído con óxido de alcoholeno.

20 Otra clase útil de polioles son los aductos de polifenoles con óxido de alcoholeno, en los que los óxidos de alcoholeno tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los polifenoles que se consideran se encuentran, por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, productos de condensación de fenol y
25 formaldehído, más en particular las resinas novolac, productos de condensación de diversos compuestos fenólicos y acroleína, siendo los miembros más sencillos de esta clase los 1,1,3-tris(hidroxi-
30 fenil)propanos, productos de condensación de diversos compuestos fenólicos y glicoxal, glutaraldehído y otros dialdehídos, siendo los miembros más sen-

302854

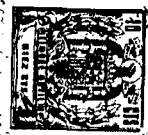


cillos de esta clase los 1,1,2,2-tetraco(hidroxifenil)etanos y similares.

Otra clase conveniente de polioles son los aductos de productos de condensación ternaria de amina aromática/fenol/aldehído con óxido de alcohileno, preferiblemente aductos con óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, epoxibutano, y mezclas de los mismos. Los productos de condensación ternaria se preparan condensando una amina aromática, por ejemplo anilina, toluidina o similar, un fenol tal como fenol, cresol o similar, y un aldehído, preferiblemente formaldehído, a temperaturas elevadas comprendidas entre, por ejemplo, 60°C y 180°C. Luego se recupera el producto de condensación y se hace reaccionar con óxido de alcohileno, usando un catalizador básico (por ejemplo hidróxido potásico), si así se desea, para producir los polioles. Merecen mención particular los aductos de productos de condensación ternaria de anilina/fenol/formaldehído con óxido de propileno y óxido mixto de propileno-etileno.

Los aductos de ácidos de fósforo y polifósforo con óxido de alcohileno son otra clase útil de polioles. Los óxidos de alcohileno preferidos son óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, los epoxibutanos, 3-cloro-1,2-epoxipropano, y similares. El ácido fosfórico, ácido fosforoso, los ácidos polifosfóricos tales como ácido tripolifosfórico, y similares, son convenientes para su uso a estos fines. También son útiles los fosfitos tales como fosfito de tris-(dipropilén-glicol) y los fosfonatos que se pueden producir a partir de los mismos, calentando en presencia de, por ejemplo, bromuro de butilo.

Otra clase útil de polioles son los politetrametilen



glicoles, que se preparan polimerizando tetrahidrofurano en presencia de un catalizador ácido.

Tambien son útiles el aceite de ricino y aductos de aceite de ricino con óxido de alcoholeno.

5 Los polioles útiles para la presente invención pueden incluir tambien mezclas de los materiales de polirol anteriormente indicados con oxialcoholén mono-oles y dioles. Tales mono-oles y dioles incluyen, por ejemplo, los bien conocidos monohidroxipolioxialcoholén mono-éteres y polioxialcoholén
10 dioles que contienen la unidad polimérica $(C_bH_{2b}O)_x$, donde b es un número entero comprendido entre 2 y 4 inclusive, y x es un número que tiene un valor por lo menos igual a 2. La estructura polimerica del monohidroxipolioxialcoholén monoéter está bloqueada en un extremo por un grupo alcoxí y en el otro
15 extremo por un grupo hidroxilo. La estructura polimerica del polioxialcoholén diol está bloqueada en ambos extremos por grupos hidroxilo. Se pueden usar compuestos en los que la unidad $(C_bH_{2b}O)_x$ tiene un peso molecular de hasta 10.000 o más. Se prefieren los compuestos en los que la unidad
20 $(C_bH_{2b}O)_x$ tiene un peso molecular comprendido entre aproximadamente 200 y aproximadamente 6000. No es necesario que el grupo oxialcoholeno sea el mismo en toda la molécula, y puede comprender grupos oxialcoholeno de diferente composición, tal como oxietileno, oxi-1,2-propileno, oxi-1,3-propileno,
25 oxibutileno y similares. Los monohidroxipolioxipropileno monoéteres adecuados para su uso en la presente invención se describen en la Patente U.S. 2.448.664. En la Patente U.S. 2.425.755 se describen monohidroxioxietileno-oxi-1,2-propileno monoéteres que tienen en la molécula grupos tanto
30 de oxietileno como de oxipropileno. Los polioxialcoholén

302854



dioles empleados en la presente invención son los bien conocidos polioxietilen glicoles, polioxipropilén glicoles y polioxibutilén glicoles, así como los polioxietilén-polioxipropilén dioles descritos en la Patente U.S. 2.425.845.

5 Estos mono-oles y dioles se preparan mediante técnicas bien conocidas. Para los fines de la presente invención, el polioliol o mezcla de polioliol, o mezcla de polioliol como mono-oles y/o dioles, debe contener por término medio más de 2 grupos hidroxilo enlazados a carbono por molécula de polioliol.

10 El polioliol o mezcla de polioliol empleado puede tener índices de hidroxilo que varían en margen amplio. Tal como aquí se usa, el término "polioliol" incluye especies únicas de polioliol, mezclas de polioles, y mezclas de polioles con mono-oles y dioles. En general, los índices de hidroxilo de
15 los polioles empleados en la presente invención pueden variar desde aproximadamente 20, y menos, hasta aproximadamente 1000, y más, preferiblemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 600, y más preferiblemente desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 450. El índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido potásico necesarios para la neutralización total del producto de hidrólisis del derivado completamente acetilado preparado a partir de 1 g de polioliol. El índice de hidroxilo se
20 puede definir también por la ecuación:

25

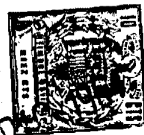
$$OH = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{p.m}$$

donde OH = índice de hidroxilo del polioliol,

f = funcionalidad media, es decir, número medio de grupos hidroxilo por molécula de polioliol,

p.m. = peso molecular medio del polioliol.

302854



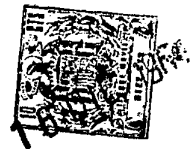
El poliol exactamente empleado depende del uso final a que se destine. Por ejemplo, cuando se usa para preparar espumas de poliuretano, el peso molecular y el índice de hidroxilo se seleccionan de forma adecuada para que den como resultado espumas flexibles, semiflexibles o rígidas. Preferiblemente, los polioles anteriores poseen un índice de hidroxilo comprendido entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1000 cuando se emplean en formulaciones para espuma rígida, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 250 para espumas semiflexibles, y entre aproximadamente 20 y aproximadamente 70 o más cuando se emplean en formulaciones para espuma flexible. No se pretende que tales límites sean restrictivos, sino que son simplemente ilustrativos del gran número de posibles combinaciones de los polioles anteriormente descritos.

Los polioles útiles para la presente invención son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas.

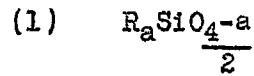
Las composiciones de copolímero de poliol-siloxano orgánicos de la presente invención contienen grupos organosiloxano en forma de "bloques" de siloxano. Tales bloques de siloxano están enlazados directamente a algunas de las moléculas de poliol orgánico, formando un copolímero, estando dicho copolímero dispersado íntimamente en el resto del poliol orgánico. Los bloques de siloxano individuales pueden tener estructuras lineales, cíclicas, ramificadas o entrecruzadas y, así, las composiciones resultantes de copolímero de poliol-siloxano orgánicos pueden contener estructuras lineales, cíclicas, ramificadas o entrecruzadas.

Los bloques de siloxano de tales composiciones de copolímero de poliol-siloxano orgánicos contienen, cada uno, al menos 2 unidades de siloxano que se representan por la

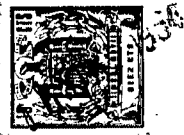
302854



fórmula:



5 donde R se selecciona de la clase que consta de grupos hidrocarburo monovalentes, grupos hidrocarburo monovalentes sustituidos con halógeno, grupos hidrocarburo divalentes, grupos divalentes que tienen la fórmula $-(\text{CH}_2)_n\text{COC}-$, donde n tiene un valor comprendido entre 2 y 3 inclusive y el grupo está unido a silicio a través de enlace silicio-carbono, 10 y grupos divalentes que tienen la fórmula $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$, donde el grupo está unido a silicio a través de un enlace silicio-carbono, y a tiene un valor comprendido entre 1 y 3 inclusive. Preferiblemente cada R contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los 15 grupos representados por R pueden ser iguales o diferentes en cualquier unidad dada de siloxano, o a lo largo de los bloques de siloxano, y el valor de a en las diversas unidades de siloxano de los bloques de siloxano puede ser el mismo o diferente. Cada bloque de siloxano contiene al menos una 20 unidad de siloxano representada por la anterior fórmula (1) seleccionada de la clase que consta de: (A) unidades representadas por la fórmula $R^1\text{SiO}_3/2$ (2), donde R^1 se selecciona de la clase que consta de grupos hidrocarburo monovalentes y grupos hidrocarburo divalentes; (B) unidades representadas por la fórmula $R^2\text{SiO}$ (3), donde R^2 es un grupo hidrocarburo monovalente; y (C) unidades representadas por la fórmula anterior (1), donde al menos un grupo representado por 25 R se selecciona de la clase consistente en grupos hidrocarburo divalentes, grupos divalentes que tienen la fórmula 30 $-(\text{CH}_2)_n\text{COC}-$, donde n tiene un valor de 2 a 3 inclusive y



el grupo está unido a silicio a través de un enlace silicio-carbono, y grupos divalentes que tienen la fórmula $-(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2O-$, donde el grupo está unido a silicio a través de enlace silicio-carbono. En los bloques de siloxano que contienen unidades de siloxano del anterior tipo (A), el átomo de silicio trifuncional está conectado directamente a un poliol orgánico, a través de enlace silicio-oxígeno-carbono, o está conectado a unidades difuncionales de tipo (B) que, a su vez, están conectadas a un poliol orgánico a través de enlace silicio-oxígeno-carbono. En los bloques de siloxano que contienen unidades de siloxano del anterior tipo (B), el átomo de silicio difuncional está conectado a un poliol orgánico a través de enlace silicio-oxígeno-carbono. En los bloques de siloxano que contienen unidades del anterior tipo (C), el grupo R divalente está conectado a silicio a través de enlace silicio-carbono y a un poliol orgánico a través de enlace carbono-oxígeno-carbono. Cada bloque de siloxano tiene una relación entre grupos hidrocarburo y átomos de silicio comprendida entre 1:1 y 3:1.

Son ilustrativos de los grupos hidrocarburo monovalentes que se representan por R en la fórmula (1), por R^1 en la fórmula (2) y por R^2 en la fórmula (3), los grupos alcohilo tales como metilo, etilo, isopropilo, octilo, dodecilo, octadecilo, eicosilo y similares; grupos arilo tales como fenilo, naftilo, terfenilo y similares; grupos alqueno tales como vinilo, alilo y similares; grupos cicloalcohilo tales como ciclohexilo y similares; grupos cicloalqueno tales como ciclohexenilo y similares; grupos aralcohilo tales como bencilo, feniletilo y similares; y

302854

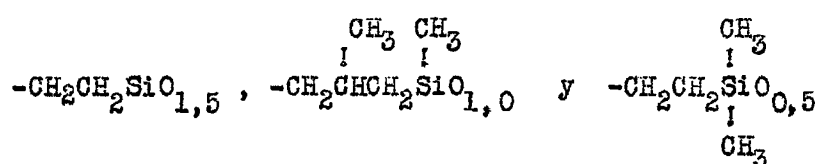


grupos alcarilo tales como estirilo, tolilo, n-hexilfenilo y similares.

Son ilustrativos de los grupos hidrocarburo monovalente sustituido con halógeno que se representan por R en la fórmula (1) el clorometilo, tricloroetilo, perfluorovinilo, para-bromobencilo, yodofenilo, alfa-cloro-beta-feniletilo, para-clorotolilo, bromociclohexilo y similares.

Son ilustrativos de los grupos hidrocarburo divalentes representados por R en la fórmula (1) y por R¹ en la fórmula (2) los grupos alcohileno, tales como metileno, etileno, propileno, butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, decileno, eicosileno y similares; los grupos arileno tales como fenileno, p,p'-difenileno y similares; y los grupos alcarileno tales como feniletileno y similares. Preferiblemente, el grupo hidrocarburo divalente es un grupo alcohileno que contiene de 2 a 4 átomos de carbono sucesivos. Los grupos siloxano que contienen como sustituyentes grupos hidrocarburo divalentes se ilustran por los grupos que tienen las fórmulas:

20



25

El bloque de siloxano puede contener grupos de siloxano que se representan por la fórmula (1) donde, o bien los mismos grupos hidrocarburo están unidos a los átomos de silicio (por ejemplo los grupos dimetilsiloxi, difenilsiloxi y dietilsiloxi), o bien grupos hidrocarburo diferentes están unidos a los átomos de silicio (por ejemplo los grupos metilfenilsiloxi, feniletilmethylsiloxi y etilvinil-

30



siloxi). El bloque de siloxano puede contener uno o más tipos de grupos siloxano que se representan por la fórmula (1) con tal de que cada bloque de siloxano tenga al menos una unidad del tipo (A), (B) o (C) anteriormente descritos. El

5 bloque de siloxano puede contener grupos siloxano trifuncionales (por ejemplo grupo monometilsiloxi, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$), grupos siloxano difuncionales (por ejemplo grupo dimetilsiloxi, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1,0}$), grupos siloxano monofuncionales (por ejemplo grupo trimetilsiloxi, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$), o combinaciones de

10 estos tipos de grupos siloxano que tengan los mismos o diferentes sustituyentes. Debido a la funcionalidad de los grupos siloxano, el grupo siloxano puede ser predominantemente lineal o cíclico o ramificado, o puede tener combinaciones de estas estructuras. El bloque de siloxano puede contener

15 también grupos orgánicos de bloqueo de extremos o de terminación de cadena, así como los grupos terminadores de cadena de siloxano monofuncional abarcados en la fórmula (1). A título de ilustración, el bloque de siloxano puede contener

20 grupos orgánicos de bloqueo de los extremos tales como el grupo hidroxilo; grupos ariloxi tales como fenoxi y similares; grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y similares; grupos aciloxi tales como acetoxi, propioniloxi, benzoiloxi y similares. El bloque de siloxano puede contener, además de los grupos representados por la fórmula

25 la (1), uno o más grupos siloxano representados por la fórmula:



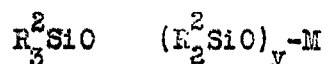
30 donde R tiene el significado definido en la fórmula (1) e

302854

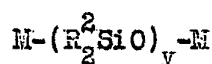


tiene un valor comprendido entre 0 y 2 inclusive, f tiene un valor comprendido entre 1 y 2 inclusive, y $e + f$ tiene un valor comprendido entre 1 y 3 inclusive. Los bloques de siloxano útiles en las composiciones de poliol-siloxano orgánicos de la presente invención contienen al menos 2 grupos siloxano que están representados por la fórmula (1). Preferiblemente, los bloques de siloxano contienen un total de por lo menos 5 grupos siloxano que estén representados por las fórmulas (1) y (4). Los siloxanos útiles en la presente invención son bien conocidos, y se preparan por técnicas bien conocidas.

El enlace copolimérico entre los bloques de siloxano y el poliol orgánico puede producir varios tipos de estructuras de poliol-siloxano orgánicos. Usando como ejemplo un dihidrocarbilo siloxano lineal, puede haber un punto de unión en un extremo de la cadena lineal de siloxano. Esto se representa mediante la fórmula:

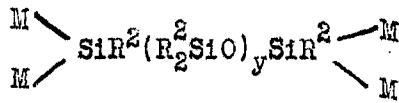


donde R^2 es tal como se ha definido anteriormente, y tiene un valor igual por lo menos a 2, y M representa el poliol orgánico. En otro tipo, puede haber un punto de unión en cada uno de los extremos de la cadena lineal de siloxano. Esto se representa mediante la fórmula:



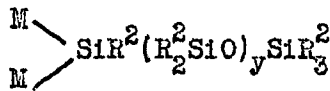
En todavía otros tipos puede haber dos puntos de unión en un extremo o en ambos extremos de la cadena lineal de siloxano, tal como se muestra en las fórmulas:

302854

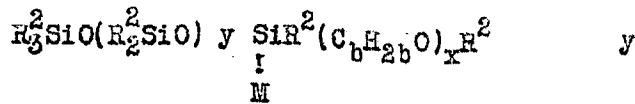


y

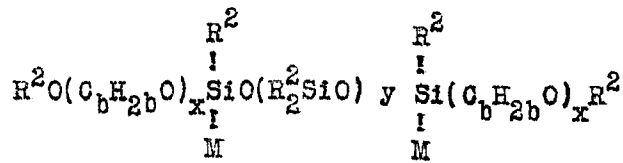
5



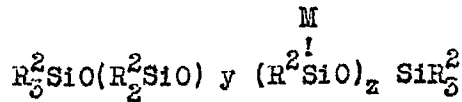
En una variación de las estructuras anteriores, algunos de los puntos de unión pueden ser con un polioxialcoholilén mono-ol, mientras que el resto de los puntos de unión
10 estén unidos a polioles. Esto se muestra por las fórmulas:



15



donde b tiene un valor comprendido entre 2 y 4, y x tiene un valor por lo menos igual a 2. En todavía otro tipo de estructura lineal de siloxano, puede haber puntos variables
20 de unión a un poliol a lo largo de la cadena lineal de siloxano, tal como se muestra por la fórmula:

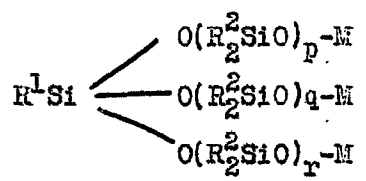


25

donde z tiene un valor mayor que 1.

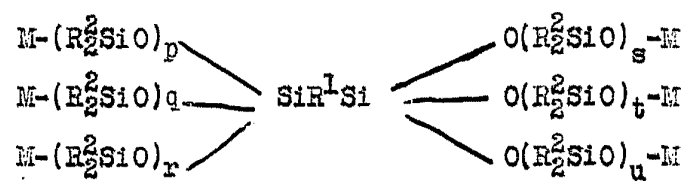
Un siloxano de cadena ramificada puede producir aún diferentes tipos de estructuras de poliol-siloxano orgánicos. Estas se muestran mediante la fórmula:

302854



5 donde p, q y r son números que tienen un valor igual a 0 o mayor, y la suma de p + q + r es igual al número y anteriormente descrito. En este caso, la suma de p + q + r tiene un valor mínimo igual a 3. Otro ejemplo de estructura de cadena ramificada se muestra en la fórmula:

10



15 donde s, t y u son números que tienen un valor igual a 0 o mayor, y la suma de p + q + r + s + t + u es igual a y, y en este caso tiene un valor mínimo igual a 6. Desde luego, hay otras posibilidades para unir una cadena de siloxano lineal o ramificada a un poliol, o a una mezcla de polioles, conocidas por las personas versadas en la materia. Los ejemplos anteriores se dan solamente a título de ilustración, y
20 no a título de limitación.

El peso molecular de cada una de las porciones de bloque de siloxano de las composiciones de copolímero de poliol-siloxano orgánicos de la presente invención puede
25 variar desde menos de 200 hasta 50.000 y más. El intervalo de pesos moleculares preferidos para cada una de las porciones de bloque de siloxano es desde aproximadamente 400 hasta aproximadamente 10.000.

30 Las composiciones de poliol-siloxano orgánicos de la presente invención se preparan por el nuevo procedimien-

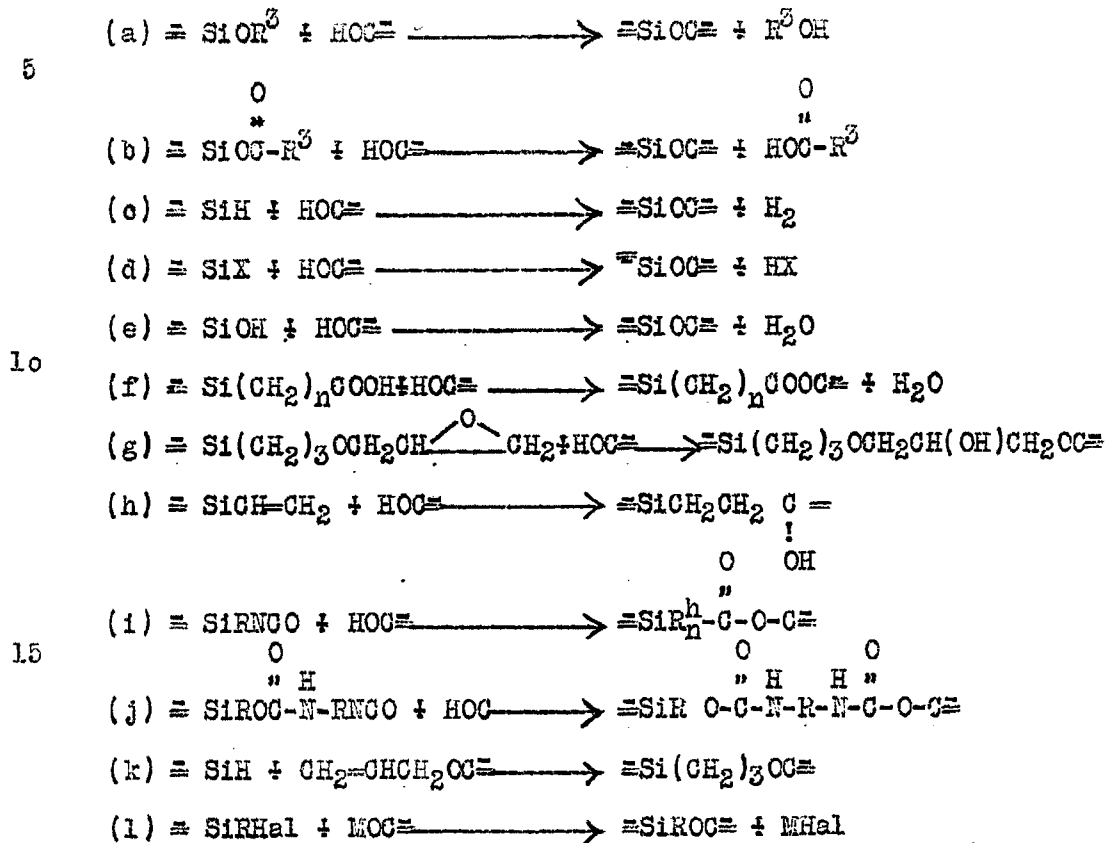
302854



to de hacer reaccionar una cantidad en exceso de poliol
orgánico que contiene por término medio más de 2 radicales
hidroxilo enlazados a carbono por cada molécula de poliol,
con un organopolisiloxano que contiene al menos un grupo
5 enlazado a silicio por cada molécula de organopolisiloxano,
tal que sea reactivo con los grupos hidroxilo del poliol or-
gánico. Los reaccionantes se emplean en las cantidades nece-
sarias para obtener un producto de reacción de copolímero
de poliol-siloxano orgánicos que contenga de aproximadamen-
10 te 0,025 hasta aproximadamente 6 % en peso, y preferiblemen-
te de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 5 % en peso
de grupos de organosiloxano, basado tal tanto por ciento en
peso sobre el peso total del producto de reacción. Así, el
organosiloxano se usa en cantidad comprendida entre aproxima-
15 damente 0,025 y aproximadamente 6,5 partes en peso por 100
partes en peso de poliol orgánico, y preferiblemente entre
aproximadamente 0,053 y aproximadamente 5,3 partes en peso
por 100 partes en peso de poliol orgánico. Los grupos reac-
tivos del organopolisiloxano que pueden reaccionar con los
20 grupos hidroxilo del poliol orgánico, produciendo el produc-
to deseado, son grupos alcoxi tales como metoxi, etoxi, bu-
toxi y similares; grupos ariloxi tales como fenoxi y simila-
res; grupos aciloxi tales como acetoxi, propioniloxi, benzoi-
loxi y similares; átomos de hidrógeno; átomos de halógeno
25 tales como cloro, bromo, fluor y similares; grupos amino ta-
les como NH_2 , NHR^2 y NR_2^2 , donde R^2 se ha definido anterior-
mente como un grupo hidrocarburo monovalente; grupos hidroxilo;
grupos carboxialcohilo, tales como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ y similares; y grupos epoxialcohilo ta-
30 les como $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ y similares.



Los tipos de reacciones que caen dentro del procedimiento anteriormente descrito se indican por las siguientes ecuaciones ilustrativas:



En las ecuaciones anteriores, R^3 representa un grupo alcohol o arilo monovalente; X representa un átomo de halógeno o grupo amino, tal como NH_2 , NHR^2 y NR_2^2 , donde R^2 es un radical hidrocarburo monovalente; Hal representa un halógeno, esto es, bromo, cloro, fluor o yodo; M es un metal alcalino tal como sodio o potasio; y R es un radical hidrocarburo divalente, preferiblemente un radical alifático saturado tal como etileno, propileno, n-butileno, isoamileno, hexametileno, y similares. En las ecuaciones (a) hasta (j), el grupo del extremo izquierdo que contiene Si- representa la parte reactiva del siloxano, mientras que el grupo $\text{HOC} \equiv$ representa una parte reactiva hidroxílica del poliol orgánico. En

20

25

30



las ecuaciones (k) y (l), el grupo del extremo izquierdo que contiene Si- representa la parte reactiva del siloxano, y los grupos $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}\equiv$ y $\text{MOC}\equiv$ representan polioles en los que algunos de los grupos hidroxilo han sido reemplazados por grupos aliloxi y metaloxi, respectivamente, con objeto de proporcionar grupos reactivos con $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{SiR Hal}$, respectivamente. Los métodos para modificar polioles con objeto de proporcionar grupos aliloxi y metaloxi se ilustran más adelante en el Ejemplo VIII. La reacción de la ecuación (a) tiene lugar en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido trifluoroacético, o un catalizador básico, tal como silanolato potásico. También es conveniente efectuar la reacción en presencia de un disolvente adecuado, tal como tolueno o xileno. Estas condiciones de reacción se describen con más detalle en las Patentes U.S. 2.834.746 y 2.917.480. Los siloxanos que contienen alcoxi o ariloxi útiles para este procedimiento son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas tales como la reacción entre un polisiloxano y un mono-, di- o trialcoxisilano, en presencia de un catalizador alcalino. La reacción de la ecuación (b) no requiere catalizador ni disolvente, solamente calentamiento de los reaccionantes juntos. Los acriloxisiloxanos empleados en el procedimiento de la presente invención son bien conocidos, y se preparan mediante procedimientos bien conocidos, tal como los que se describen en las Patentes U.S. 2.910.496 y 3.035.016, y Patente británica 699.938, por ejemplo. La reacción de la ecuación (c) tiene lugar en presencia de un catalizador, tal como cloruro de cinc o ácido cloroplatínico. Esta reacción general se describe con más detalle en la Patente U.S. 2.967.171.

302854



Los reaccionantes que contienen Si-H son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas. La reacción de la ecuación (d) tiene lugar en presencia de un aceptor de ácido, tal como trietilamina, piridina y similares, cuando X es un halógeno. Es conveniente, pero no necesario, un disolvente adecuado tal como tolueno, benceno y similares. Este tipo de reacción se describe en las Patente U.S. 2.730.532 y 2.776.307. La reacción de la ecuación (d) no requiere un catalizador cuando X es un grupo amina, pero se puede usar un catalizador ácido, tal como HCl, H₂SO₄ y similares, para acortar el tiempo de reacción. Los disolventes tales como benceno, tolueno y similares son convenientes, pero no necesarios. Este tipo de reacción se describe en la Patente U.S. 2.876.209. Los siloxanos sustituidos con halógeno y amino son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas. La reacción de la ecuación (e) tiene lugar en presencia de catalizadores ácidos, tal como ácido p-toluén sulfónico, o catalizadores básicos, tal como metilato sódico. Este tipo de reacción se describe en J. Am. Chem. Soc. 76, 3408, (1954). Los siloxanos que contienen hidroxilo son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas. La reacción de la ecuación (f) se puede efectuar con cualquiera de los catalizadores de esterificación usuales, tales como ácido p-toluén sulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y similares. Este tipo de reacción se describe en la Patente U.S. 2.916.507 y U.S. 2.966.508. Los siloxanos que contienen carboxialconilo son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas. La reacción de la ecuación (g) tiene lugar en presencia de un catalizador ácido de Lewis, tal como tricloruro de aluminio, clo-



ruro estánnico y similares. Este tipo de reacción se describe en la Patente U.S. 3.057,901. Los siloxanos que contienen epoxialcohalcoholo son bien conocidos, y se preparan mediante técnicas bien conocidas. La reacción de la ecuación (h) se efectúa fácilmente en un medio de disolvente inerte, tal como xileno, a temperatura de reflujo (aprox. 165°C), usando un catalizador tipo peróxido, tal como peróxido de diterc-butilo. Una preparación ilustrativa se expone más adelante, en el Ejemplo IX. Análogamente, más adelante aparecen ejemplos ilustrativos de las ecuaciones (i), (j), (k) y (l).

Sin embargo, en general, las condiciones de reacción para efectuar el procedimiento de la presente invención no son críticas entre límites estrechos. La temperatura de reacción puede estar comprendida entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 200°C; A temperaturas de reacción inferiores a 0°C el tiempo de reacción es indebidamente largo. A temperaturas de reacción superiores a 200°C no se consiguen ventajas materiales, y los reaccionantes de siloxano tienden a sufrir descomposición. Preferiblemente, la temperatura de reacción está comprendida entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 180°C. Se prefiere la presión atmosférica, pero el procedimiento se puede efectuar a presiones de reacción superiores e inferiores a la atmosférica, si se desea. La combinación específica de catalizador, si se necesita, y disolvente, si se necesita, empleados en el procedimiento se determinará primordialmente por los grupos reactivos del organosiloxano, tal como se ha descrito anteriormente.

Las nuevas composiciones de poliol-siloxano orgáni-

302854



cos de la presente invención se pueden usar como agentes emulsificantes, promotores de formación de espuma y destrucción de espuma, agentes de nivelación agentes humectantes, inhibidores de corrosión, agentes anti-niebla, y similares.

5

Tal como se ha mencionado anteriormente, las nuevas composiciones de copolímero de poli-ol-siloxano orgánicos de la presente invención se pueden usar también como componente reactivo en una composición de espuma de poliuretano.

10

Las mezclas de composición útiles para producir espumas de poliuretano comprenden una composición de copolímero de poli-ol-siloxano orgánicos tal como se ha descrito anteriormente, un poliisocianato o poliisotiocianato orgánico, catalizadores, y un agente de expansión. Tales composiciones de espuma de

15

poliuretano son nuevas en cuanto que incluyen nuevas composiciones de copolímero de poli-ol-siloxano orgánicos que evitan la necesidad de utilizar aditivos tensioactivos por separado con objeto de obtener espumas uniformes estables con características deseadas. Estas nuevas composiciones de es-

20

espuma de poliuretano tienen células sustancialmente uniformes que no se destruyen antes de la gelificación o curado del poliuretano. Los productos de espuma de poliuretano resultantes se pueden usar en aplicaciones de aislamientos, capas inferiores de alfombras, parachoques, almohadas, ele-

25

mentos de flotación para barcos, y similares. Tal utilidad es bien conocida. Ha de entenderse que las composiciones útiles de espuma de poliuretano puede contener no solo las nuevas composiciones de copolímero de poli-ol-siloxano orgánicos de la presentes invención como poli-ol reactivo, sino también

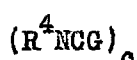
30

mezclas de las nuevas composiciones de copolímero de poli-ol-



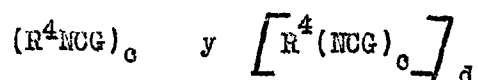
siloxano orgánicos con polioles usuales.

En el ramo se sabe que una amplia variedad de poliisocianatos y poliisotiocianatos orgánicos son útiles para la producción de poliuretanos. Por ejemplo, se prefieren los isocianatos o polisocianatos o poliisotiocianatos de fórmula general:



donde G es oxígeno o azufre; c es un número entero igual a 2 o más; y R^4 es un radical alcohileno, alcohileno sustituido, arileno o arileno sustituido, un hidrocarburo, o un hidrocarburo sustituido que contenga uno o más enlaces arilo-NCG, y uno o más enlaces alcohilo-NCG. R^4 puede incluir también radicales tales como $-R^4ZR^4-$, donde Z puede ser una entidad divalente tal como -O-, $-O-R^4-O-$, -CO-, $-CO_2-$, -S-, $-S-R^4-S-$, $-SO_2-$, etc. Los ejemplos de tales compuestos incluyen hexametilén diisocianato, xililén diisocianatos, $(OCNCH_2CH_2OH_2OCH_2)_2$, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, fenilén diisocianato, 2,4- y 2,6-tolilén diisocianatos, clorofenilén diisocianatos, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftalén-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, xilén- α, α' -diisotiocianato e isopropilbenceno- $\alpha, 4$ -diisocianato.

Se incluyen además los dímeros y trímeros de isocianatos, y diisocianatos y diisocianatos poliméricos de fórmulas generales:



donde c y d son igual a 2 o más, así como compuestos de fórmula general:

302854



A(NCG)_g

donde g es igual a 2 o más, y A es un átomo o grupo monofuncional o polifuncional. Los ejemplos de este tipo incluyen

5 diisocianato etilfosfónico, $C_2H_5P(O)(NCO)_2$; diisocianato fenilfosfónico, $C_6H_5P(O)(NCO)_2$; compuestos que contienen un grupo -Si-NCG, isocianatos derivados de sulfonamidas R^4 (SO_2NCO), y similares. El isocianato preferido es el toлилén diisocianato. Otros poliisocianatos útiles se exponen en el

10 artículo de Siefken, Annalen, 562, págs. 122-135 (1949).

Los productos expandidos de poliuretano se pueden producir, por ejemplo, mediante la técnica de un paso, en la que todos los reaccionantes se añaden simultáneamente en la operación de formación de espuma. El segundo tipo de procedimiento general es el procedimiento del prepolímero. En

15 este método se forma un prepolímero llevando hasta su término la reacción entre la composición de copolímero de polioli-siloxano orgánicos y el isocianato. El prepolímero se puede expandir después por reacción con agua o agente de expansión

20 inerte. También se puede emplear la técnica del cuasi-prepolímero para producir espumas. En esta técnica, se hace reaccionar en primer lugar el isocianato con una parte de la composición de copolímero de polioli-siloxano orgánicos, dando un producto que tiene un tanto por ciento elevado de grupos

25 -NCO libres (por ejemplo entre 20 y 50%), y a continuación se expande este producto por reacción con el resto de la composición de copolímero de polioli-siloxano orgánicos y agente de expansión.

La cantidad de poliisocianato empleado variará ligeramente según la naturaleza del poliuretano que se esté

30

302854



preparando. En general, la relación de equivalente -NCO
total a equivalente de hidrógeno activo total (esto es,
hidroxilo más agua, si hay agua presente) debe ser tal que
proporcione una relación de 0,8 a 1,2 equivalentes de -NCO
5 por equivalente de hidrógeno activo, y preferiblemente una
relación de aproximadamente 1,0 a 1,1 equivalentes de
-NCO por hidrógeno reactivo.

Cuando se están produciendo espumas, la expansión se
puede realizar empleando una pequeña cantidad de agua en la
10 mezcla de reacción (por ejemplo aproximadamente entre 0,5 y
5% en peso de agua, basado en el peso total de la mezcla de
reacción), o mediante el uso de agentes de expansión que se
evaporan por la naturaleza exotérmica de la reacción isocia-
nato hidrógeno reactivo, o por una combinación de los dos
15 métodos. Todos estos métodos son conocidos en el ramo. Los
agentes de expansión preferidos son agua y ciertos hidrocar-
buros alifáticos halógeno-sustituídos que tienen puntos de
ebullición comprendidos aproximadamente entre -40°C y 70°C,
y que se evaporan a, o por debajo de la temperatura de la
20 masa en expansión. Son ilustrativos, por ejemplo, tricloro-
monofluorometano, diclorodifluorometano, dicloromonofluorome-
tano, diclorometano, triclorometano, bromotrifluorometano,
clorodifluorometano, clorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano,
1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, cloropentafluoroetano,
25 1-cloro-1-fluoroetano, 1-cloro-2-fluoroetano, 1,1,2-tricloro-
1,2,2-trifluoroetano, 1,1,1-tricloro-1,1,1-trifluoroetano,
2-cloro-1,1,1,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutano, hexafluorociclo-
butano, y octafluorociclobutano. Otros agentes de expansión
útiles incluyen hidrocarburos de bajo punto de ebullición
30 tales como butano, pentano, hexano, ciclohexano, y similares.



También se pueden emplear muchos otros compuestos que se evaporan fácilmente por el efecto exotérmico de la reacción isocianato-nitrógeno reactivo. Otra clase de agentes de soplado incluye compuestos termicamente inestables que liberan gases por calentamiento, tal como N,N'-dimetildinitrosotereftalamida.

La cantidad de agente de expansión usado variará con el peso específico que se desee para el producto expandido. En general, se puede decir que para 100 g de mezcla de reacción que contenga una relación media de isocianato/hidrógeno reactivo aproximadamente igual a 1,1, se usan aproximadamente de 0,005 a 0,3 moles de gas para proporcionar pesos específicos comprendidos entre 486 y 16,2 kg/m³ respectivamente.

En la mezcla de reacción se pueden emplear catalizadores para acelerar la reacción entre isocianato e hidrógeno reactivo. Tales catalizadores incluyen una amplia variedad de compuestos, tales como, por ejemplo:

- a) aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, trietanolamina, 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano, 1,2,4-trimetilpiperazina, bis(dimetilaminometil)amina, N,N,N',N'-tetraalcohil-1,3-propanodiamina, y similares.
- b) fosfinas terciarias tales como trialcohilfosfinas, dialcohilbencilfosfinas, y similares;
- c) bases fuertes tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metal alcalino y alcalinotérreo;
- d) sales metálicas ácidas de ácidos, fuertes tales como



- cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, triclорuro de antimonio, nitrato y cloruro de bismuto, y similares;
- 5 e) quelatos de diversos metales, tales como aquellos que se pueden obtener a partir de acetilacetona, benzóilacetona, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etilo, aldehido salicilico, ciclopentanona-2-carboxilato, acetilacetonaimina, bis-acetilacetonaalcoholéndiiminas, imina del aldehido salicilico, y similares, con diversos
- 10 metales tales como Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, o iones tales como MoO_2^{++} , UO_2^{++} , y similares;
- 15 f) alcoholatos y fenolatos de diversos metales, tales como $\text{Ti}(\text{OR}^3)_4$, $\text{Sn}(\text{OR}^3)_2$, $\text{Al}(\text{OR}^3)_3$, y similares, donde R^3 es alcoholilo o arilo, y los productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxilicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialcoholilamino)alcoholes, tales como los bien conocidos quelatos de titanio que se obtienen por dichos métodos, o métodos equivalentes.
- 20 g) sales de ácidos orgánicos con una diversidad de metales, tales como metales alcalinos, metales alcalino-terreos, Al, Sn, Pb, Sb, Mn, Co, Ni y Cu, incluyendo, por ejemplo, acetato sódico, laurato potásico, hexanoato cálcico, acetato estannoso, octoato estannoso,
- 25 oleato estannoso, octoato de plomo, secantes metálicos tales como naftenato de manganeso y cobalto, y similares;
- 30 h) derivados organometálicos de estaño tetravalente, As, Sb y Bi trivalentes y pentavalentes, y carbonilos metálicos de hierro y cobalto. Entre los compuestos de



organo-estaño que merecen mención particular se encuentran las sales de dialcohol-estaño de ácidos carboxílicos, por ejemplo diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, maleato de dibutil-estaño, diacetato de dilauril-estaño, diacetato de dioctil-estaño, bis-(4-metilaminobenzoato) de dibutil-estaño, bis(6-metilaminocaproato) de dibutil-estaño, y similares; Análogamente, se puede usar un hidróxido de trialcohol-estaño, óxido de dialcohol-estaño, dialcóxido de dialcohol-estaño, o dicloruro de dialcohol-estaño. Los ejemplos de estos compuestos incluyen hidróxido de trimetil-estaño, hidróxido de tributil-estaño, hidróxido de trioctil-estaño, óxido de dibutil-estaño, óxido de dioctil-estaño, óxido de dilauril-estaño, dibutil-estaño-bis(isopropósido), bis(2-dimetilaminopentilato) de dibutil-estaño, dicloruro de dibutil-estaño, dicloruro de dioctil-estaño, y similares.

Las aminas terciarias se pueden usar como catalizadores primarios para acelerar la reacción hidrógeno reactivo/isocianato, o como catalizadores secundarios en combinación con uno o más de los catalizadores metálicos anteriormente expuestos. También se pueden emplear catalizadores metálicos o combinaciones de catalizadores metálicos, como agentes aceleradores, sin usar aminas. Los catalizadores de estaño son los catalizadores metálicos preferidos. Los catalizadores se emplean en cantidades pequeñas, por ejemplo entre aproximadamente 0,001% y aproximadamente 5%, basado sobre el peso de la mezcla de reacción.

Además del poliál-siloxano orgánicos, poliisocianato o poliisotiocianato, catalizadores y agentes de expansión

302854



arriba descritos, las composiciones de espuma de poliuretano pueden contener, si se desea, otros componentes tales como:

- 5 a) modificadores de expansión de tipo diol, tal como etilén glicol, polietilén glicol, y similares;
- b) agentes de entrecruzamiento tales como pentaeritrita, glicerina, N,N,N',N'-tetraco(2-hidroxiopropil)etilén diamina, y similares;
- 10 c) retardadores de llama, generalmente fosfatos de alcohol o compuestos inorgánicos tales como óxido de antimonio y similares;
- d) estabilizadores térmicos, tales como ácido d-tartárico, terc-butyl-catecol y similares;
- e) plastificantes, tales como ftalato de dioctilo y similares;
- 15 f) cargas, tales como espuma de poliuretano residual desmenuzada, harina de madera, copos de metal, y similares;
- g) pigmentos tales como óxido de titanio, sílice, negro de humo y similares;
- 20 h) colorantes, antioxidantes, antiozonantes, desodorantes, fungicidas y similares.

Los ejemplos que siguen ilustran diversos aspectos de la presente invención. En estos ejemplos, "Me" representa un radical metilo (CH_3), "Ac" representa un radical acetilo ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$), y "Et" representa un radical etilo (C_2H_5).

EJEMPLO I

30 Se calentaron aproximadamente 500 g de un óxido de polipropileno iniciado con glicerina, que tenía un peso mo-



lecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo
igual a 56 mg de KOH/g de poliol, junto con 5,6 g de $(\text{AcO})_2$
 $\text{SiMeO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10,7}\text{SiMe}(\text{OAc})_2$, en un matraz de 1 litro, de
tres bocas, provisto de agitador, tubo de riego de gas, apa-
5 rato Dean-Stark, condensador, camisa, de calentamiento y
dispositivo de control de temperatura. La mezcla, inicial-
mente incompatible, se calentó con agitación mientras se rega-
ba la mezcla con una corriente de nitrógeno seco, durante
2,5 horas a 120°C. Se obtuvo un rendimiento cuantitativo de
10 producto copolimérico transparente de poliol-siloxano orgá-
nicos, transparente como el agua, que tenía las siguientes
propiedades: viscosidad igual a 775 cp (centipoises) a 25°C,
contenido en un OH igual a 1,4%, medido por el método de Grig-
narg, y un contenido calculado de siloxano igual a 0,87% en
15 peso. Este producto fue útil como componente de una composi-
ción de espuma de poliuretano que proporciona productos fle-
xibles de estructura celular uniforme.

EJEMPLO II

20 Se repitió el método general del Ejemplo I, usando co-
mo poliol una mezcla que contenía 50% en peso de óxido de po-
lipropileno iniciado con glicerina, que tenía un peso molecu-
lar nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual
a 56 mg de KOH/g, y 50% en peso de un polipropilén glicol que
25 tenía un peso molecular nominal igual a 2000 y un índice me-
dio de hidroxilo igual a 56. El calentamiento se continuó du-
rante 3 horas a 120°C, produciéndose un producto copolimérico
transparente de poliol-siloxano orgánicos, transparente como
el agua, que tenía una viscosidad igual a 400 cp a 25°C, y
30 un contenido calculado de siloxano igual a 0,87%. Este pro-



ducto fue util como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporciono un producto expandido flexible de estructura celular uniforme.

EJEMPLO III

5

Se repitio el método general del Ejemplo I usando como poliol un óxido de polipropileno iniciado con sorbita, que tenía un peso molecular nominal igual a 700 y un índice medio de hidroxilo igual a 490. El calentamiento se continuó durante 3 horas a 120°C, produciendo un producto copolimérico turbio de poliol-siloxano orgánicos, de color marrón, que tenía una viscosidad igual a 10.000 cp a 25°C y un contenido calculado de siloxano igual a 0,18% en peso. Este producto fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto expandido rígido de estructura celular uniforme.

10

15

EJEMPLO IV

Se repitio el método general del Ejemplo I, usando como poliol un óxido de polipropileno iniciado con glicerina, que tenía un peso molecular nominal igual a 1000, y un índice medio de hidroxilo igual a 168. El calentamiento se continuo durante 3 horas a 120°C produciendo un producto copolimérico transparente de poliol-siloxano orgánico, transparente como el agua, que tenía una viscosidad igual a 310 cp a 25°C, y un contenido calculado de siloxano igual a 0,18% en peso. Este producto fué util como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto expandido semirrígido de estructura celular uniforme.

20

25



EJEMPLO V

Se repitió el método general del Ejemplo I, usando como poliol un óxido de polipropileno iniciado con glicerina, añadiéndose posteriormente aproximadamente 10, en peso de óxido de etileno, teniendo el poliol un peso molecular nominal igual a 3750 y un índice medio de hidroxilo igual a 45. Se continuó el calentamiento durante 3 horas a 120°C obteniéndose un producto copolimérico claro de poliol-siloxano orgánicos, transparente como el agua, que tenía un contenido calculado de siloxano igual a 0,49% en peso. Este producto fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano.

EJEMPLO VI

En un matraz de 2 litros, de 3 bocas, provisto de un agitador, una columna de destilación de relleno de 25,4 cm de longitud, un termómetro y una camisa de calentamiento, se cargaron aproximadamente 600 g de óxido de polipropileno deshidratado, iniciado con glicerina, que tenía un peso molecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual a 56 mg de KOH/g de poliol, junto con 2,7 g de una estructura ramificada de dimetilpolisiloxano bloqueado con etoxi en los extremos, incluyendo un átomo de silicio trifuncional (La fórmula aproximada es $\text{MeSi} \left[\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_6\text{Et} \right]_3$), que tenía un peso molecular nominal igual a 1524, 1g de ácido trifluoroacético y 200 ml de tolueno. Esta mezcla se calentó a 137°C durante 4 horas. Durante este periodo se eliminaron los volátiles de la mezcla de reacción, tales como etanol, agua, tolueno, trifluoroacetato de etilo y ácido trifluoroacético. La desvolatilización final se realizó, se agitó la mez-

302854



cia de reacción con nitrógeno gaseoso seco, a temperaturas de hasta 180°C. La filtración del producto resultante proporcionó un rendimiento casi cuantitativo de copolímero ligeramente amarillo, que tenía una viscosidad igual a 650
5 cp a 25°C y un contenido calculado de siloxano igual a 0,41%. Este producto fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano.

EJEMPLO VII

10 En un matraz de 1 litro, de 3 bocas, provisto de agitador, condensador, termómetro y camisa de calentamiento se cargaron aproximadamente 500 g de un óxido de polipropileno seco, iniciado con glicerina, que tenía un peso molecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual
15 a 56, 2,2g de $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12,8}(\text{MeHSiO})_{2,6}\text{SiMe}_3$, y 100 ppm (partes por millon) en peso de ácido cloroplátinico. La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 4 horas. Se añadió carbón activo a la mezcla de reacción, con objeto de eliminar catalizador y color, y la mezcla resultante se filtró
20 para separar el carbón. El filtrado fué un producto copolímero de poliols-siloxanos orgánicos, transparente como el agua, que tenía una viscosidad igual a 610 cp a 25°C y un contenido calculado de siloxano igual al 0,42% en peso. Este producto fué útil como componentes de una composición de
25 puma de poliuretano.

EJEMPLO VIII

Se dispersó sodio (0,25 g) en aproximadamente 200 ml de tolueno, por agitación rápida a 110°C, bajo atmósfera
30 de nitrógeno. Luego se añadieron gradualmente, durante un

302854



período de 15 minutos, aproximadamente 500 g de un óxido de polipropileno iniciado con glicerina que tenía un peso molecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual a 56 mg de KOH/g. Una vez terminada la adición,

5 se calentó la mezcla a reflujo durante aproximadamente 15 minutos. A esta solución transparente se añadió bromuro de alilo (2,4 g) en 200 ml de tolueno. Luego se mantuvo la mezcla a reflujo durante 2 horas. En este punto, la masa consistía en una mezcla de poliol que contenía algunos enlaces
10 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{O}$ (aliloxi).

Se eliminó a presión reducida aproximadamente la mitad del tolueno de la masa anterior (eliminando así el bromuro de alilo sin reaccionar). Manteniendo la temperatura entre 65 y 75°C, se cargaron 4,4 g de $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12,8}$
15 $(\text{MeHSiO})_{2,6}\text{SiMe}_3$ y 35 ppm en peso de ácido cloroplatinico. Se continuó el calentamiento durante 4 horas. Después se añadieron 1 g de bicarbonato sodico y 2 g de carbón activo. Se desvolatilizó la mezcla de reacción, regendo con una cantidad de 3 litros de nitrógeno por minuto, a 150°C. La
20 filtración dió el producto copolimérico de poliol-siloxano orgánicos, en forma de aceite ámbarino que tenía las siguientes propiedades; viscosidad igual a 760 cp a 25°C, y un contenido calculado de siloxano igual a 0,84% en peso. El análisis infrarrojo indicó que el siloxano estaba unido al poliol principalmente a través de enlaces $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}$ -. Este
25 producto fué util como componente de una composición de espuma de poliuretano (formulación A, más adelante), que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.



Ejemplo IX

Se preparó un cohidrolizado fluido de vinilsiloxano-trimetilsiloxano, añadiendo sobre agua (45 g) una solución de trimetilclorosilano (163 g), viniltriclorosilano (80,7 g) y metiltriclorosilano (74,7 g). El cohidrolizado se trató a reflujo a 100°C hasta que cesó el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, y luego se neutralizó con bicarbonato sódico. Después de filtrar y separar el material que hierve por debajo de 170°C (4 mm), el producto fluido de silicona resultante tenía una viscosidad igual a 116 cp a 25°C, y $n_D^{25} = 1,4188$;

En un matraz de 3 bocas provisto de agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo, se dispusieron 60 g de xileno y 60 g de un óxido de polipropileno iniciado con glicerina, que tenía un peso molecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual a 56 mg de KOH/g. Se eliminó del matraz por destilación la cantidad suficiente de xileno para llevar la temperatura de reflujo a 165°C. Después se añadió, con agitación, durante un período de 3 horas, una solución de 2 g de catalizador de peróxido de di-terc-butilo disuelto en 20 g del cohidrolizado que contiene vinilo descrito anteriormente, manteniendo la temperatura del matraz de reacción entre 155 y 165°C. Después de la eliminación del disolvente y material de bajo punto de ebullición, el copolímero transparente resultante tenía una viscosidad igual a 1470 cp a 25°C.

El anterior copolímero de siloxano-polioxialcohilén polioliol fué eficaz para estabilizar las formulaciones A y B de espuma de poliuretano, que se exponen más adelante.

30354



EJEMPLO X

Este ejemplo describe la preparación de un copolíme-
ro de silicona-poliol mediante la reacción de la anterior
5 ecuación (1).

Un fluido de composición media
 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{SiMeO}]_{3,5}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{8,5}\text{SiMe}_3$ se calentó
a 58-61° C con un exceso del 400 % de éter clorometilmetíli-
co, durante 3 horas, en presencia de 0,02 moles de cloruro
10 de cinc por cada equivalente de $[\text{OC}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{SiMeO}]$. La mez-
cla de reacción se lavó con agua destilada hasta que estuvo
libre de cloruro de cinc, y se separó de volátiles hasta una
temperatura de recipiente igual a 150° C (presión de 0,1 mm
Hg). Se obtuvo un rendimiento casi cuantitativo de un fluido
15 de composición media

$\text{Me}_3\text{SiO}[\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2\text{SiMeO}]_{3,5}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{5,5}\text{SiMe}_3$, con
una viscosidad igual a 205 centistokes a 25° C, $n_D^{25} = 1,4747$,
y un contenido en cloro igual a 7,3 % en peso.

Aproximadamente 500 g de un polioliol tratado con sodio,
20 descrito en el Ejemplo VIII, se calentaron a 130° C durante
3 horas, con 5,0 g del anterior siloxano clorometilado. La
filtración dió un copolímero transparente de polioliol-siloxano
orgánicos, con una viscosidad igual a 800 cp a 25° C y un
contenido calculado de siloxano igual a 0,8 % en peso.

25 El producto anterior fué útil como componente de una
composición de espuma de poliuretano que proporcionó un pro-
ducto flexible de estructura celular uniforme.

EJEMPLO XI

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero
30 de silicona-polioliol mediante la reacción de la anterior ecua-



ción (i).

Aproximadamente 600 g del poliol del Ejemplo IX se mezclaron con 10,0 g de un siloxano que tenía la composición media siguiente:

5 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{CON}(\text{CH}_2)_4\text{SiMeO}]_{3,7}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{16}\text{SiMe}_3$. Se añadieron 2 gotas de catalizador de octoato estannoso, y la mezcla se agitó y calentó a 100° C. Se obtuvo un producto copolimérico de poliol-siloxano orgánicos, de color amarillo, con una viscosidad igual a 755 cp a 25° C y un contenido calculado de
10 siloxano igual a 1,6 % en peso.

El anterior copolímero de siloxano-poliol fué eficaz para estabilizar las formulaciones A y B de espuma de poliuretano flexible, que se exponen más adelante.

EJEMPLO XII

15

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero de silicona-poliol mediante la reacción de la anterior ecuación (j).

Aproximadamente 600 g del poliol del Ejemplo IX se
20 mezclaron con 15,0 g de siloxano que tenía la composición media siguiente:

$\text{Me}_3\text{SiO}[\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{CONC}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{NCO})]_{3,5}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{8,5}\text{SiMe}_3$. Se añadieron 2 gotas de catalizador de octoato estannoso, y la
mezcla se agitó y calentó a 100° C. Después de 2 horas se
25 tuvo una mezcla transparente compatible. El producto copolimérico de poliol-siloxano orgánicos, de color amarillo, tenía una viscosidad igual a 815 cp a 25° C, y un contenido calculado de siloxano igual a 2,4 % en peso. El análisis infrarrojo indicó que todos los grupos isocianato habían reaccionado.

30 El producto anterior fué útil como componente de una



composición de espuma de poliuretano, que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.

EJEMPLO XIII

5 A una mezcla agitada de aproximadamente 500 g de un óxido de polipropileno iniciado con glicerina, que tenía un peso molecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual a 56 mg de KOH/g, trietilamina (3,0 g) y tolueno (200 ml) se añadieron 9,0 g de una mezcla de α, ω -dicloropolidimetilsiloxano, que tenía por término medio 26,4 átomos de silicio por molécula, en 100 ml de tolueno. La reacción se realizó a temperatura ambiente. La mezcla de reacción nebulosa se desvolatilizó regando con nitrógeno seco a 155° C. La filtración dió el producto copolimérico de poliolsiloxano orgánico, en forma de fluido ligeramente turbio que tenía las siguientes propiedades: viscosidad igual a 740 cp a 25° C, y un contenido calculado de siloxano igual a 1,7 % en peso. Su análisis indicó que solamente había presente cantidades de traza de halógeno residual. El siloxano se unió al poliol mediante enlaces SiOC. Este producto fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.

10

15

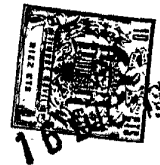
20

EJEMPLO XIV

25

Un fluido α, ω -dicloropolidimetilsiloxano, que tenía por término medio 22,3 átomos de silicio por molécula, se calentó con un exceso de fluorosilicato sódico pulverizado hasta una temperatura del recipiente igual a 170° C. La filtración dió un fluido transparente como el del agua, de

30



54 cp de viscosidad y, por titulación, una fórmula de
 $\text{FSiMe}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_{26}\text{SiMe}_2\text{F}$.

Una solución de 10,5 g del α, ω -difluoropolidimetil-
siloxano anterior en 200 ml de tolueno se añadió sobre aproxi-
5 madamente 500 g de un poliol tratado con sodio, preparado
igual que en el Ejemplo VIII. La mezcla de reacción se ca-
lentó a 150° C y se desvolatilizó con un riego de nitrógeno
seco. La filtración dió un copolímero claro de poliol-silo-
xano orgánicos, transparente como el agua, de 760 cp de vis-
10 cosidad a 25° C, y un contenido calculado de siloxano igual
a 1,9 % en peso. El anterior siloxano-polióxialcoholén poliol
fué eficaz para estabilizar una formulación de espuma de po-
liuretano flexible (formulación B, más adelante).

EJEMPLO XV

15 Una solución de aproximadamente 500 g de un óxido de
polipropileno iniciado con glicerina, que tenía un peso mole-
cular nominal igual a 300 y un índice medio de hidroxilo igual
a 56 mg de KOH/g en 200 ml de tolueno, se mezcló con 9,4 g de
20 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH})\text{SiMe}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_{24,4}\text{SiMe}_2(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH})$ a temperatura am-
biente. A la mezcla de reacción se añadió, como catalizador,
una gota de dimetildiclorosilano, seguido por calentamiento
a 100° C durante 2 horas. La desvolatilización por riego con
nitrógeno seco a 160° C, seguida por filtración, dió un flui-
25 do amarillo pálido que tenía las siguientes propiedades:
viscosidad de 755 cp a 25° C, y un contenido calculado de si-
loxano igual a 1,7 % en peso. Este producto fué útil como
componente de una composición de espuma de poliuretano que
proporcionó un producto flexible que tenía una estructura ce-
30 lular uniforme.

302854



EJEMPLO XVI

Se repitió el método general del Ejemplo XV, usando
como siloxano:
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ (\text{CH}_3\text{CNH})\text{SiMe}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_{24,4}\text{SiMe}_2\text{O}(\text{NHCOCH}_3) \\ | \\ \text{O} \end{array}$$

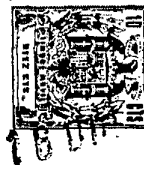
5 El calentamiento de 4,6 g de este siloxano con aproximadamen-
te 500 g del poliol del Ejemplo IX, en ausencia de adición
de catalizador, durante 1 hora a 100° C, seguido por desvola-
tilización y filtración, dió un rendimiento casi cuantitati-
10 vo de un fluido rojizo con las siguientes propiedades físicas:
viscosidad de 680 cp a 25° C, y un contenido calculado de si-
loxano igual a 0,85 % en peso. El análisis infrarrojo indi-
có que el producto estaba libre de acetamida por absorción de
carbonilo. Este producto fué útil como componente de una com-
15 ponente de una composición de espuma de poliuretano que pro-
porcionó un producto de estructura celular uniforme.

EJEMPLO XVII

Se repitió el método general del Ejemplo XVI, usando co-
mo siloxano:
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ (\text{CH}_3\text{CNMe})\text{SiMe}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_{24,4}\text{SiMe}_2\text{O}(\text{N} \text{---} \text{CCH}_3) \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{Me} \quad \text{O} \end{array}$$

20 El calentamiento de 9,3 g de este siloxano con aproximadamente
500 g del poliol del Ejemplo IX, en ausencia de adición de
catalizador, durante 1 hora a 100° C, seguido por desvolati-
lización y filtración, dió un fluido de color ámbar con las
25 siguientes propiedades: viscosidad de 750 cp a 25° C, y un
contenido calculado de siloxano igual a 1,7 % en peso. Este
producto fué útil como componente de una composición de espu-
ma de poliuretano que proporcionó un producto flexible de es-
30 tructura celular uniforme.

302854



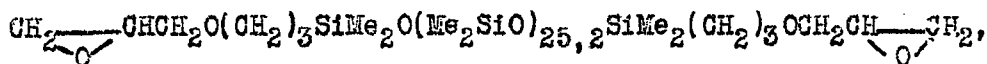
EJEMPLO XX

Se repitió el método general del Ejemplo XVI, usando como siloxano: $(\text{Me}_2\text{NC}-\text{N})\text{SeMe}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_{24,4}\text{SiMe}_2(\text{N}-\text{OMe}_2)$.
" | " | "
O Me MeO

5 El calentamiento de 9,3 g de este siloxano con aproximadamente 500 g del poliol del Ejemplo IX, en ausencia de adición de catalizador, durante 3 horas a 110° C, seguido por desvolatilización con un riego de nitrógeno a 160° C, adición de carbón descolorante, y filtración, produjo un fluido transparente
10 amarrillo. El copolimero tenía las siguientes propiedades: viscosidad de 770 cp a 25° C, y un contenido calculado de siloxano igual a 1,7 % en peso. Este producto fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.
15

EJEMPLO XXI

Aproximadamente 500 g del poliol del Ejemplo VIII se mezclaron con 15,0 de un siloxano que tenía la composición
20 media:



y 250 ml de tolueno. Se añadió 1 g de catalizador de SnCl₄, y se agitó la mezcla durante aproximadamente 12 horas a 45-50°
25 C. Se añadió KOH alcohólico para neutralizar el catalizador, seguido por tratamiento con CO₂. El producto se separó a 130° C, a una presión de 10 mm Hg, y se filtró, dando un fluido turbio que tenía una viscosidad igual al 790 cp a 25° C, y un contenido calculado de siloxano igual a 2,9 % en peso.

30 El producto anterior fué útil como componente de una

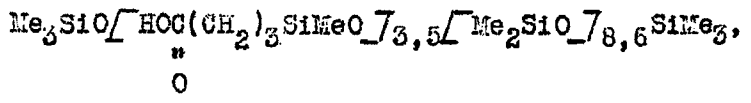
012354



composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.

EJEMPLO XXII

5 Aproximadamente 500 g del poliol del Ejemplo VIII,
10,0 g de un siloxano que tenía la fórmula media:



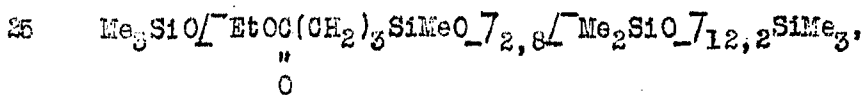
400 ml de tolueno y 2 g de ácido trifluoroacético se agitaron
10 y calentaron a reflujo en un matraz provisto de un aparato
Dean-Stark de separación de humedad. El tiempo de calenta-
miento a 120-150° C fué de 24 horas. La mezcla de reacción
se separó a 150° C y presión de 1 mm Hg. El producto se obtu-
vo en forma de copolímero amarillo transparente que tenía una
15 viscosidad igual a 720 cp a 25° C y un contenido calculado de
siloxano igual a 1,9 % en peso.

El producto anterior fué útil como componente de una
composición de espuma de poliuretano que proporcionó un pro-
ducto flexible de estructura celular uniforme.

20

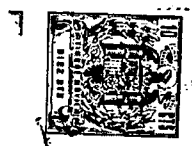
EJEMPLO XXIII

Se mezclaron aproximadamente 500 g del poliol del
Ejemplo VIII con 10,0 g de un siloxano que tenía la compo-
sición media:



400 ml de tolueno y 5 g de ácido trifluoroacético. Se calen-
tó a reflujo la mezcla de reacción, y se separaron lentamen-
te los volátiles durante un periodo de 24 horas. Al final de
este tiempo se separó la mezcla de reacción a una temperatura
30

302833

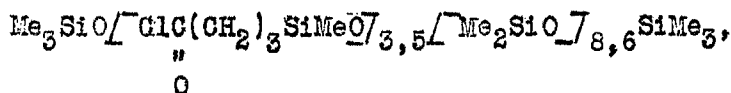


del recipiente igual a 160°C, a 1 mm Hg de presión. El copolímero se obtuvo en forma de fluido amarillo transparente, de viscosidad igual a 735 cp a 25°C, y con un contenido calculado de siloxano igual a 1,9% en peso.

5 El producto anterior fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.

EJEMPLO XXIV

10 Aproximadamente 600 g del poliol del Ejemplo VIII se añadieron a una mezcla agitada de 12,0 g de un siloxano que tenía la fórmula media:



15 5 ml de trietilamina y 200 ml de trietilamina y 200 ml de tolueno. Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente, se separó la mezcla de reacción a una temperatura del recipiente de 150°C a 1 mm Hg de presión. La filtración produjo un fluido transparente de color tostado, de 730 cp de viscosidad a 25°C, y con un contenido calculado de siloxano igual a 1,9% en peso.

20 El producto anterior fué útil como componente de una composición de espuma de poliuretano que proporcionó un producto flexible de estructura celular uniforme.

25 Las composiciones copoliméricas de polid-siloxano orgánicos de la presente invención se evaluaron como estabilizadores de espumas de poliuretano, en la producción de espumas de uretano flexibles, semirrigidas y rígidas. Las formulaciones que se usaron en estas evaluaciones se describen a continuación, y los resultados de estas evaluaciones se

30

302854



tabulan en la Tabla posterior. Todas las partes son en peso.

FORMULACION A

Componente I

5

Poliol-siloxano orgánico de los Ejemplos I, II, V, VI o VII	450 partes
Agua	12 partes
Trietilamina	0,3 partes
Dilaurato de dibutil-estaño	3,0 partes

10

Componente II

Tolilén diisocianato	165,6 partes
----------------------	--------------

15 Se prepararon espumas de uretano añadiendo el componente II al componente I, que estaba bien agitado, seguido por un curado a 110°C durante 15 minutos. Luego se cortó la espuma en rebanadas y se evaluó la sección central.

FORMULACION B

Componente I

20

Poliol-siloxano orgánico del Ejemplo I	350 partes
Agua	14 partes
Tetrametilbutanodiamina	0,35 partes
N-etilmorfolina	0,70 partes
Octoato estannoso	1,05 partes

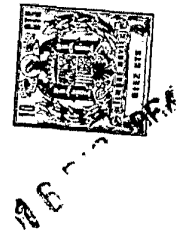
25

Componente II

Tolilén diisocianato	174,5 partes
----------------------	--------------

El método fué el mismo que el de la Formulación A.

30



FORMULACION C

Componente I

	Poliol-siloxano orgánico del Ejemplo IV	100 partes
5	Agua	2 partes
	Una emulsión de dimetilpolisiloxano-agua que contiene 50% en peso de dimetilpolisiloxano	0,6 partes
	Octoato estannoso	0,6 partes

Componente II

10	4,4'-difenilmetano-diisocianato más 1% en peso de tolién diisocianato	56,2 partes
----	---	-------------

El método fué el mismo que en la formulación A.

FORMULACION D

15

Componente I

	Poliol-siloxano orgánico del Ejemplo III	42 partes
	Triclorofluorometano	16 partes
	Dimetiletanolamina	0,5 partes
	Dilaurato de dibutil-estaño	0,6 partes

20

Componente II

	Tolilén diisocianato	40,4 partes
--	----------------------	-------------

El método fue el mismo que en la Formulación A.



EVALUACION DE ESPUMAS DE POLIURETANO

Copolímero de poliolsiloxano del Ej.nº	Tipo de espuma	Formulación	COMPORTAMIENTO DE LA ESPUMA			
			Elevación cm	Células por cm lineal	Uniformidad	
5	I	Flexible	A	16,5	13,8	Buena
	I	Flexible	B	19,8	13,8	Buena
	II	Flexible	A	13,2	17,7	Buena
	III	Rígida	D	24,9	--	Buena
	IV	Semirrígida	C	---	--	Buena
	V	Flexible	A	15,8	--	---
	VI	Flexible	A	17,2	7,9	---
	VII	Flexible	A	18,8	13,8	Buena

10 Se repitieron las formulaciones anteriores con poliols que no se habian hecho reaccionar con siloxanos. No se obtuvo estabilización de espumas. También se repitieron las formulaciones anteriores con copolímeros de diol-siloxano como reaccionante "poliol" en la composición de espuma de poliuretano. No se obtuvo estabilización de la espuma. Cuando se añadío material poliols al producto de reacción de diol-siloxano y se empleo la mezcla resultante en una composición de espuma de poliuretano, no se obtuvo estabilización de la espuma. Se obtiene estabilización de la espuma, sin agente tensoactivo adicional, solamente cuando el poliols o mezcla de poliols es un producto copolimérico con un organosiloxano, y en el que el copolímero de poliols-siloxano orgánicos contiene entre aproximadamente 0,025 y aproximadamente 6% en peso de grupos organosiloxano.

25 Los datos siguientes demuestran también las notables propiedades del producto de copolímero de poliols-siloxano orgánicos, cuando se usa en la formación de una espuma de poliuretano, en comparación con el uso de los anteriormente conocidos aditivos tensoactivos de copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno, y poliols anteriormente conocidos.



La formulación consistió en:

Componente I

		<u>Partes en peso</u>
5	Óxido de polipropileno iniciado con glicerina, que tiene un peso molecular nominal igual a 3000 y un índice medio de hidroxilo igual a 56	100
	Agua	4,0
	Tetrametilbutano diamina	4,8
	N-etil morfolina	0,2
10	Agente tensoactivo de copolimero de bloque de siloxano-oxialcoholeno	9,6
	Octoato estannoso	2,2

Componente II

15 Tolilén diisocianato 52,3

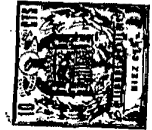
Se mezclaron los ingredientes del componente I a 0°C, con un mezclador a 3000 rpm, durante aproximadamente 8 seg. Luego se añadió el componente II, y se continuó el mezclado a 0°C durante aproximadamente 3-5 seg. Después se vertió la mezcla resultante en un molde, se dejó expandir y elevarse, y luego se curó a 130°C, durante aproximadamente 15 minutos. A continuación se cortaron rebanadas del centro del producto curado, y se evaluó. La espuma tenía una elevación de 22 cm. y contenía aproximadamente 71-75 células por cm lineal. Con objeto de obtener tal uniformidad de células pequeñas con los materiales anteriormente conocidos, hubo que usar en la formulación anterior una cantidad relativamente grande de aditivo tensoactivo de copolimero de bloque de siloxano-oxialcoholeno, más una cantidad relativamente grande de catalizador de octoato estannoso. Si se redujeran en can-

20

25

30

302854



idad estos artículos, la estabilidad de la espuma y la estructura de célula pequeña quedarían estorbadas.

Se modificó la formulación anterior de la manera siguiente:

	<u>Componente I</u>	
		<u>Partes en peso</u>
5	Oxido de polipropileno iniciado con glicerina, que tiene un peso molecular nominal igual a 5000 y un índice medio de hidroxilo igual a 56	70
10	Composición de copolímero de poli-ol-siloxano (producto de reacción del poli-ol anterior y: $(\text{AcO})_2\text{MeSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}(\text{OAc})_2$; que contiene aproximadamente 1,7 % en peso de grupo siloxano	30
	Agua	4,0
	Tetrametilbutano diamina	4,8
15	N-etil morfolina	0,2
	Octoato estannoso	0,3

Componente II

Tolilén diisocianato 47,5

Esta formulación se trató de la misma forma anteriormente descrita, produciendo una espuma de poliuretano curada que tenía una elevación de 18,5 cm. y contenía aproximadamente 67-71 células por cm. lineal. Esta formulación modificada empleó una composición de copolímero de poli-ol-siloxano orgánicos de la presente invención para proporcionar parte del poli-ol reaccionante, y también para proporcionar a la formulación características tensoactivas. La cantidad de grupos organosiloxano presentes en la composición de copolímero era equivalente, tomando como base el peso en la formulación anterior, a 2,5 partes en peso del aditivo tensoactivo de copolímero de bloque de siloxano-oxialcoholeno ante-



riormente conocido. Así, puede verse que la nueva composición de copolímero de polioliol-siloxano orgánicos tiene unas propiedades tensoactivas aproximadamente cuatro veces más eficaces que los aditivos de copolímero de bloque de siloxano-oxialcohileno anteriormente conocidos (2,5 partes en peso en lugar de 9,6 partes en peso por 100 partes en peso de composición total de polioliol). De esta forma, la cantidad de catalizador puede reducirse también sustancialmente desde 2,2 partes en peso hasta 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de composición de polioliol. También se puede reducir la cantidad de isocianato desde 52,5 partes en peso hasta 47,5 partes en peso por 100 partes en peso de composición de polioliol. La reducción de las cantidades requeridas de catalizador e isocianato indica que la composición de copolímero de polioliol-siloxano orgánicos es más reactiva que los polioliolos anteriormente conocidos, para la formación de espumas de poliuretano.

De esta forma puede verse que las nuevas composiciones de polioliol-siloxano orgánicos proporcionan composiciones mejoradas de espuma de poliuretano, y que su inclusión en los materiales de partida proporciona un procedimiento mejorado para la producción de espumas de poliuretano.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 7 de agosto de 1.963 con el número 300.628 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se pre
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente -
5 de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien--
tes:

12. - Un procedimiento para la producción de com-
posiciones orgánicas de copolímeros de poliol-siloxano que
comprende hacer reaccionar un exceso de un poliol orgánico
10 que contiene un término medio de más de 2 radicales hidro-
xilo enlazados a carbonos por molécula de poliol con un ór
gano-polisiloxano que contiene al menos un grupo enlazado
a silicio por molécula de órgano polisiloxano que es reac-
tiva con los grupos hidroxilo de poliol orgánico.

15 22. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1,
en el que el órgano polisiloxano está presente en la mez--
cla de reacción en una cantidad de 0,025 a 6,5 partes en -
peso por 100 partes en peso del poliol orgánico.

20 32. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos
1 o 2 en el que el órgano polisiloxano está presente en la
mezcla de reacción en una cantidad de 0,053 a 5,3 partes -
en peso por 100 partes en peso del poliol orgánico.

25 42. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de los puntos 1 a 3 en el que el grupo reactivo enlazado a
silicio es un grupo alcoxi, ariloxi, aciloxi, amino, hidro-
xilo, carboxialcohilo o epoxialcoxialcohilo o un átomo de
hidrógeno o halógeno.

52. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de los puntos 1 a 3 en el que el poliol orgánico es un po-



liol de poliéter.

6º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5 en el que el poliol de poliéter es el producto de reacción de un iniciador de poliol y al menos un óxido de alcoholeno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

7º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que el óxido de alcoholeno es óxido de propileno.

8º. - Un procedimiento para la preparación de resinas de poliuretano que comprende hacer reaccionar una composición orgánica de copolímeros de poliol-siloxano para de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7, con un poliisocianato o un poliisotiocianato en presencia de un catalizador.

9º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 8, en el que la reacción se produce en presencia de un agente de expansión.

10º. - Un procedimiento para la producción de composiciones orgánicas de copolímeros de poliol-siloxano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 DIC 1964
P. [illegible] de [illegible]
[illegible]
302854