

303473

P.- 27.439

8 ABR. 1965

S-5011-N



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 26 de Agosto de 1.964, con el número 303.473

e n

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 METODO PARA LA PREPARACION DE HIDROXIHIDROCARBILOXIALCOHILSILOXANOS SUSTITUIDOS"

-----

Esta invención se refiere a compuestos de organo silicio y, en particular, a siloxanos que contienen grupos alcohol y grupos éter, así como otros grupos funcionales posibles.

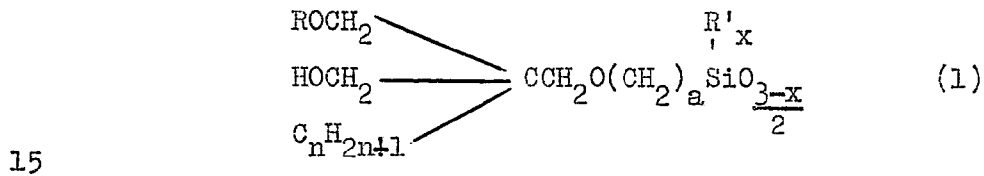
5 Los compuestos de esta invención son siloxanos que contienen al menos un grupo hidroxihidrocarbiloalcoholo unido al silicio. Los grupos hidroxihidrocarbilo en estos nuevos siloxanos contienen, a su vez, un segundo grupo hidroxil substituyente o un grupo alquenoiloxil substituyente. El grupo alcoholo que enlaza el grupo hidroxih-

10



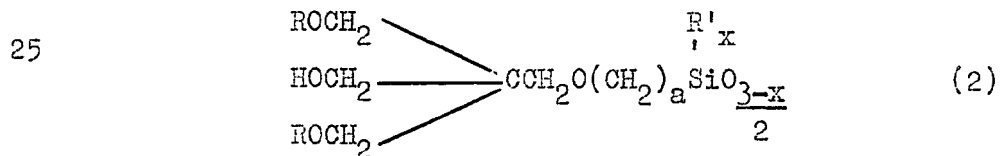
drocarbiloxi al silicio en estos siloxanos, contiene al menos dos átomos de carbono sucesivos, uno de los cuales está unido directamente al silicio. Las valencias de los átomos de silicio de los siloxanos que no unen los átomos de silicio a los grupos hidroxihidrocarbiloalcohilo o a otros átomos de silicio a través de átomos de oxígeno, enlazan los átomos de silicio a átomos de hidrógeno o a grupos hidrocarbonados monovalentes libres de insaturación alifática.

Una clase de los siloxanos de esta invención contiene el grupo representado por la fórmula



en la cual R es un átomo de hidrógeno o un grupo alqueni-  
 lo, n tiene un valor de 1 a 10 inclusive, a tiene un va-  
 lor de 2 por lo menos (y, preferiblemente, tiene un valor  
 de 2 a 3 inclusive), R' es un grupo hidrocarbonado monova-  
 lente libre de insaturación alifática y x tiene un valor  
 de 0 a 2 inclusive.

Otra clase de siloxanos de esta invención con-  
 tiene un grupo representado por la fórmula



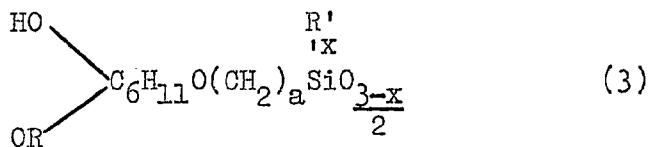
en la cual R, a, R', x tienen los significados indicados  
 arriba.

Una tercera clase de los siloxanos de esta in-

303473



invención contiene un grupo representado por la fórmula:



5

en la cual R, a, R', x tienen los significados indicados arriba.

Son típicos de los grupos alquenoilo representados por R en las fórmulas (1), (2) y (3), los grupos vinilo, alilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. Son típicos de los grupos representados por R' en las fórmulas (1), (2) y (3) los grupos alcohilo lineales, los grupos alcohilo cíclicos, los grupos arilo, los grupos alcohol arilo (por ejemplo, los grupos toliilo), y los grupos aralcoholo (por ejemplo el grupo beta-feniletilo). Son típicos de los grupos representados por  $(\text{CH}_2)_a$  en las fórmulas (1), (2) y (3), los grupos 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno.

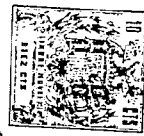
Además de los grupos hidroxihidrocarbiloalcoholosiloxi, tales como los representados por las fórmulas (1), (2) y (3), los siloxanos de esta invención pueden contener, también, grupos siloxi representados por la fórmula:



25

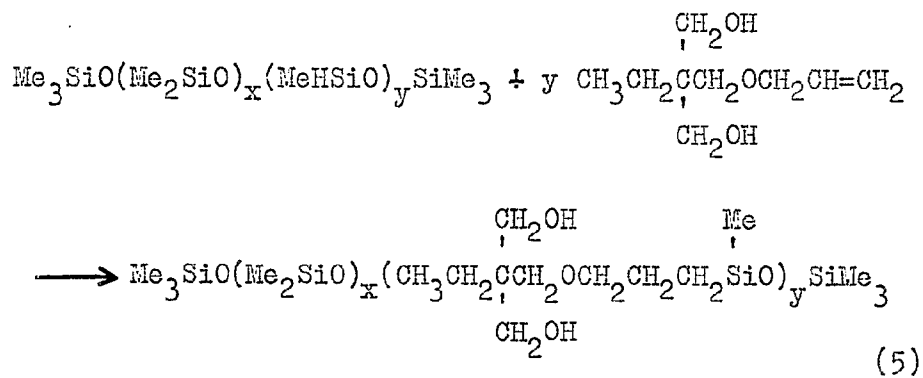
en la cual Z representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente libre de insaturación alifática, tal como el definido para R' arriba, y z tiene un valor de 0 a 3 inclusive. Son típicos de los grupos representados por la fórmula (4) los grupos  $\text{SiO}_2$ , monometilsil-

30



loxi, dimetilsiloxi, trimetilsiloxi, monofenilsiloxi, difenilsiloxi, trifenilsiloxi, beta-feniletilsiloxi, metil(hidrógeno)siloxi y metil(etil)siloxi. Cuando los grupos representados por la fórmula (4) están presentes en los siloxanos de esta invención, lo están en una cantidad de 1 a 99 % en moles o, preferiblemente, de 10 a 90 % en moles, siendo el resto de los grupos del siloxano, grupos hidroxihidrocarbiloalcohol siloxi como se han definido arriba.

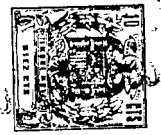
Los siloxanos de esta invención pueden ser producidos por una reacción de adición catalizada con platino entre un éter alquénico adecuado y un siloxano que contiene hidrógeno silánico. La reacción de un metil hidrosiloxano con éter monoalílico de trimetilolpropano (2-etil, 2-aliloximetil propanodiol-1,3) que transcurre de acuerdo con la ecuación :



en donde x e y son enteros, es ilustrativa de la producción de un siloxano de esta invención por este procedimiento.

En general, la reacción ilustrada por la ecuación (5) puede ser llevada a cabo empleando, preferiblemente, de 10 a 20 partes (por millón de partes en peso de

303473



los reaccionantes) de platino, por ejemplo en forma de ácido cloroplatínico disuelto, si se desea, en un disolvente tal como tetrahidrofurano, etanol, butanol o una mezcla de etanol y éter dimetílico de etilén-glicol, o en forma de platino elemental finamente dividido soportado sobre un material tal como alúmina gamma o carbón vegetal. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 80°C a 200°C o, preferiblemente, a una temperatura de 80°C a 130°C. Se prefiere llevar a cabo la reacción en presencia de un compuesto o disolvente orgánico líquido en el cual son mutuamente solubles los reaccionantes. Disolventes adecuados incluyen alcoholes (por ejemplo etanol e isopropanol) e hidrocarburos aromáticos (por ejemplo tolueno y xileno) y éteres (por ejemplo, éter dietílico y éter dipropílico). Tales disolventes se emplean en una cantidad de 10 partes a 1000 partes en peso por 100 partes en peso de los reaccionantes.

La cantidad relativa del éter alquenílico y del siloxano que contiene hidrógeno silánico empleado en la producción de los siloxanos de esta invención, no es muy esencial. En los casos en que se desea preservar algunos de los grupos alquénilo en el éter alquenílico (por ejemplo, cuando se desea producir un siloxano que contiene el grupo representado por la fórmula (1) en la que R es un grupo alquénilo), es conveniente emplear cantidades del éter alquenílico que proporcionen un exceso estequiométrico de grupos alquénilo. De manera similar, en los casos en que se emplea un éter alquenílico que contiene más de un grupo alquénilo, y se desea reducir al mínimo la reticulación, se puede emplear un gran exceso del éter alque-



nílico.

El orden en el cual se mezclan el éter alquení-  
lico, el siloxano que contiene hidrógeno silánico, y el  
catalizador de platino, para formar la mezcla de reacción  
5 para ser utilizada en la producción de los siloxanos de  
esta invención, no es esencial. El catalizador puede ser  
añadido separadamente al éter alquenílico o al siloxano,  
o bien puede ser añadido a una mezcla de estos materiales.  
Es preferible añadir el siloxano al éter alquenílico en  
10 incrementos, puesto que esta técnica reduce al mínimo  
cualquier reacción secundaria (por ejemplo, una reacción  
entre el hidrógeno silánico y los grupos COH del éter al-  
quenílico) lo cual puede tener lugar en cierta extensión.  
Este método de adición ayuda, también, a controlar la  
15 reacción que frecuentemente es exotérmica. Se puede aña-  
dir catalizador adicional durante el curso de la reacción  
en el caso de que disminuya la velocidad de reacción,  
(por ejemplo, debido al envenenamiento del catalizador).

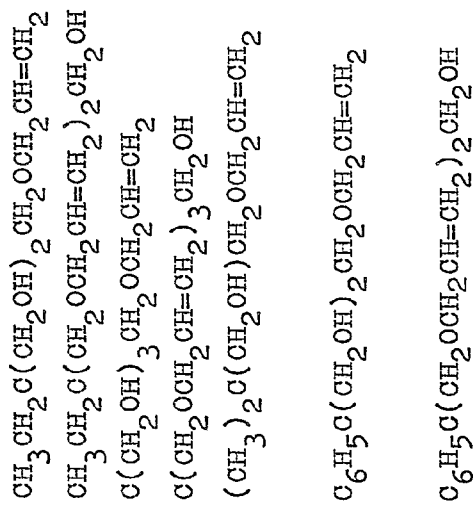
El éter alquenílico particular empleado para  
20 producir un siloxano de esta invención, dependerá, como  
es natural, de la estructura deseada del siloxano que ha  
de ser producido. A título de ilustración, cuando se de-  
sea producir un siloxano que contiene el grupo representa-  
do por la fórmula (1), los éteres alquenílicos adecuados  
25 como materiales de partida son el éter monoalílico de tri-  
metiloleetano, el éter monoalílico de trimetilolpropano,  
el éter monoalílico de trimetilolbutano y otros éteres mo-  
noalílicos de otros trimetilolalcanos, así como los éte-  
res dialílicos análogos, tales como el éter dialílico de  
30 trimetilolpropano. Como ilustración adicional, cuando se



desea producir un siloxano que contiene el grupo representado por la fórmula (2), los éteres alquenílicos adecuados como materiales de partida son los éteres monoalílico, dialílico y trialílico de pentaeritrita. Como otra ilustración adicional, cuando se desea producir siloxanos que contienen el grupo representado por la fórmula (3), los éteres alquenílicos adecuados como materiales de partida incluyen los éteres monoalílico y dialílico de hexanotriol. De manera similar, cuando se desea producir un hidroxihidrocarbiloalcohol siloxano de esta invención, en el que el grupo hidroxihidrocarbiloxi contiene un grupo fenilo substituyente, los éteres alquenílicos adecuados como materiales de partida incluyen el 2-fenil, 2-aliloximetil propanodiol-1,3 y el 2-fenil, 2-hidroximetil 1,3-dialiloxipropano. Cuando se desea producir un hidroxihidrocarbiloxi aril siloxano de esta invención, en el que el grupo hidroxihidrocarbiloxi contiene un substituyente cicloalcohílico, los éteres alquenílicos adecuados como materiales de partida incluyen el 2-ciclohexil, 2-aliloximetil propanodiol-1,3 y el 2-ciclohexil, 2-hidroximetil 1,3-dialiloxipropanodiol. Las fórmulas de los éteres alquenílicos típicos adecuados para utilizarlos en la producción de los siloxanos de esta invención, son las siguientes:

303

Fórmula



Nombres

Eter monoalílico de trimetilolpropano  
Eter dialílico de trimetilolpropano  
Eter monoalílico de pentaeritrita  
Eter trialílico de pentaeritrita  
Eter monoalílico de dimetilolpropano (éter monoalílico de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol)  
Eter monoalílico de trimetilolmetilbenceno (2-fenil-2-aliloximetil propanodiol-1,3)  
Eter dialílico de trimetilolmetilbenceno (éter dialílico de 2-fenil, 2-hidroxi metil 1,3-propanodiol).

303473

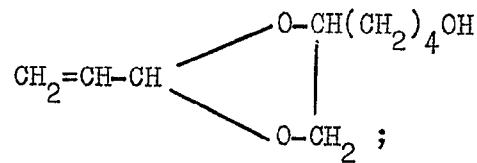




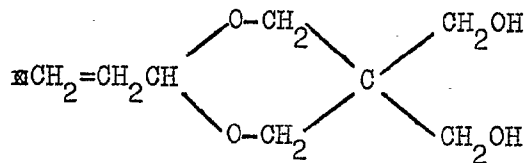
Otros éteres alquenílicos adecuados para ser utilizados en la producción de los siloxanos de esta invención, son los siguientes:

- 5 2-fenil, 2-aliloximetil propanol;  
 2-metil, 2-aliloximetil propanol;  
 éter monoalílico de alfa, alfa-dimetiloletilben<sub>u</sub>ceno  
 (éter monoalílico de 2-fenil, 2-metil, 1,3-propanodiol);

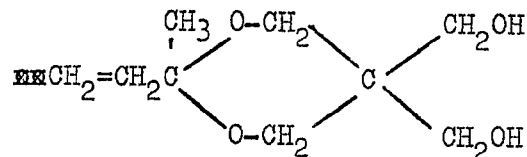
10



15

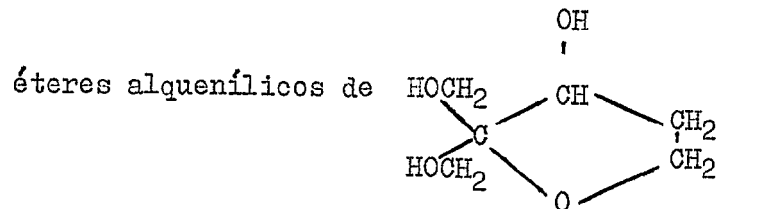


20

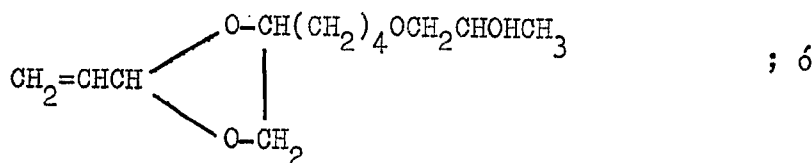


☒ producido por reacción de acroleína y pentaeritrita  
 ☒☒ producido por reacción de metacroleína y pentaeritrita.

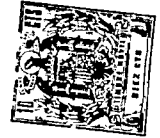
25



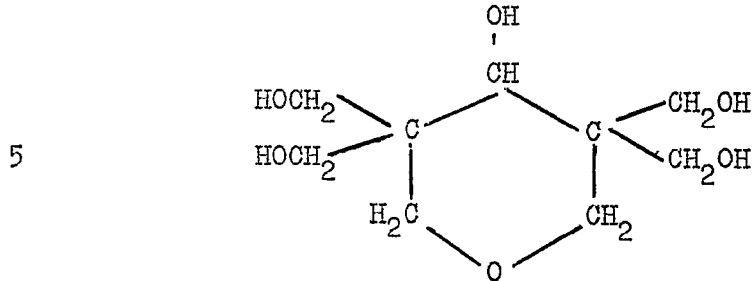
30



303473



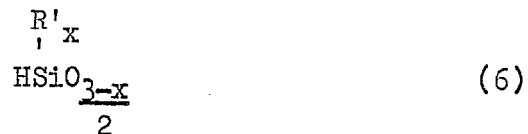
éteres alquenílicos de:



10 Los éteres alquenílicos empleados en la producción de los siloxanos de esta invención, se preparan fácilmente por métodos habituales. A título de ilustración, los éteres alílicos del trimetilolpropano pueden ser preparados haciendo reaccionar primeramente un mol de aldehido butírico con tres moles de formaldehído para producir

15 trimetilolpropano. El trimetilolpropano es convertido, seguidamente, en el alcóxido correspondiente por reacción con hidróxido sódico, pudiéndose hacer reaccionar el alcóxido con cloruro de alilo para producir un éter alílico de trimetilolpropano.

20 El siloxano que contiene hidrógeno silánico empleado en la producción de los siloxanos de esta invención, contiene el grupo representado por la fórmula:



25 en la cual R' y x tienen los significados arriba indicados. Estos siloxanos de partida pueden contener, también, grupos representados por la fórmula (4).

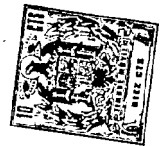
30 Al concluir la reacción ilustrada por la ecuación (5), se produce el siloxano de esta invención como producto que puede ser aislado de la mezcla de reacción

303473



por los métodos habituales. Cuando se utiliza como catali-  
zador ácido cloroplatínico, se forman los compuestos áci-  
dos que se neutralizan preferiblemente con un compuesto  
básico (por ejemplo, bicarbonato sódico) antes de aislar  
5 el siloxano. Los medios adecuados para aislar el siloxano  
incluyen regar o rociar la mezcla de reacción, haciendo  
pasar un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) a través de  
la mezcla de reacción que se mantiene a una temperatura  
elevada (por ejemplo, una temperatura de hasta 170°C) pa-  
10 ra volatilizar cualesquiera materiales de partida voláti-  
les sin reaccionar. El catalizador insoluble y cualquier  
producto secundario insoluble, pueden ser eliminados con-  
venientemente por filtración. Se puede emplear destilación  
fraccionada cuando el siloxano es relativamente volátil.  
15 En los casos en que el siloxano o la solución de disolven-  
te y siloxano es inmisible con los reaccionantes, se pue-  
de conseguir la separación por decantación o mediante el  
empleo de un embudo de separación.

La reacción de adición arriba descrita que pro-  
duce los siloxanos de esta invención es notablemente efi-  
caz, en particular cuando se emplean éteres alílicos como  
materiales de partida, en comparación con las reacciones  
aparentemente análogas en las que interviene el alcohol  
alílico. Específicamente, cuando se hace reaccionar alco-  
25 hol alílico con un siloxano que contiene hidrógeno siláni-  
co, la reacción del grupo COH del alcohol con el hidrógeno  
silánico tiene lugar hasta un grado importante y puede in-  
cluso ser la reacción predominante. Por otra parte, quan-  
do se emplean éteres alquenílicos, en particular éteres  
30 alílicos, como se ha descrito arriba para producir los si



loxanos de esta invención, tiene lugar una pequeña reacción entre los grupos COH del éter alquénico y del hidrógeno silánico, si es que tiene lugar alguna. Además, la reacción de estos éteres alílicos con siloxanos que contienen hidrógeno silánico, para producir siloxanos de esta invención, es extremadamente rápida en comparación con las lentas reacciones de este tipo conocidas hasta ahora.

Los siloxanos de esta invención son particularmente útiles como estabilizadores de las espumas de uretano, especialmente para las esponjas de uretano rígidas. Las esponjas así estabilizadas tienen la misma utilidad que las esponjas de uretano habituales. Por consiguiente, las esponjas de poliuretano pueden ser preparadas mezclando entre sí un isocianato orgánico y un poliéter que contiene hidrógeno activo y efectuando después la reacción de formación de espuma entre estos reaccionantes. La mezcla es esponjada, en presencia de un catalizador y de un siloxano de esta invención como estabilizador de la espuma, por medio de un agente de hinchamiento tal como agua, un fluorocarbono u otro gas inerte, o mezclas de los mismos.

Los productos celulares de poliuretano que contienen los siloxanos de esta invención como estabilizadores de la espuma, pueden ser producidos por procedimientos conocidos. Un procedimiento es una técnica directa en la que se hacen reaccionar todos los reaccionantes simultáneamente con la operación de la formación de espuma. El segundo tipo de procedimiento general es el procedimiento del prepolímero. En este último método, se forma un prepolímero completando la reacción entre el poliéter y el iso



5 cianato. El prepolímero puede ser esponjado más tarde por  
reacción con agua o con un agente de hinchamiento inerte.  
Asimismo, se puede utilizar la técnica del cuasi-prepolí-  
mero para la producción de esponjas. En esta técnica, el  
isocianato es hecho reaccionar primeramente con una parte  
del poliéter, para obtener un producto que tiene un eleva-  
do porcentaje de grupos -NCO libres (por ejemplo, de 20 a  
50 por ciento) y, subsiguientemente, se esponja este pro-  
ducto por reacción con polioliol y agente de formación de es-  
10 puma.

Los procedimientos arriba descritos son conoci-  
dos y, en general, son adecuados para ser utilizados con  
formulaciones de esponjas que contienen siloxanos de esta  
invención como estabilizadores de la espuma.

15 Así, las formulaciones de esponjas de esta inven-  
ción contienen (1) un poliéter (o mezcla de poliéteres)  
que contiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo,  
(2) un isocianato orgánico (o mezcla de isocianatos orgá-  
nicos) que contiene por lo menos dos grupos isocianato  
20 (3), un catalizador (o mezcla de catalizadores), (4) un  
agente de hinchamiento y (5) un siloxano de esta inven-  
ción. Los poliéteres utilizados en estas formulaciones  
se conocen también como "polioliol". Con frecuencia es con-  
veniente proporcionar mezclas de un siloxano de la inven-  
ción y uno o más, pero no todos, de los otros componentes  
25 de las formulaciones de esponjas arriba mencionadas. Ta-  
les mezclas pueden ser mezcladas con los componentes rema-  
nentes, justamente antes de su uso para la producción de  
una esponja. Tales mezclas pueden ser almacenadas indefi-  
nidamente sin que tenga lugar deterioro ni reacción impor-  
30



tantes, debido a la estabilidad hidrolítica de los siloxanos. Las mezclas adecuadas incluyen mezclas de siloxano-poliéter; mezclas de siloxano-catalizador; y mezclas de siloxano-poliéter-catalizador.

5                    Los poliéteres que contienen hidrógeno activo de las formulaciones de esponjas de esta invención, incluyen los poliéteres de cadena lineal y ramificada que tienen una pluralidad de oxígenos de éter acíclico y que contienen por lo menos dos radicales hidroxilo. Tales grupos

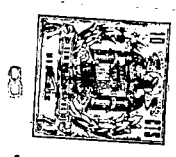
10 hidroxilo son, preferiblemente, grupos hidroxilo alcohólicos (para distinguirlos, por ejemplo, de los grupos hidroxilo de los grupos carboxilo,  $-COOH$ ) y están unidos más preferiblemente a átomos de carbono alifáticos (es decir átomos de carbono que no están en un anillo aromático).

15 Los poliéteres tienen pesos moleculares basados en sus índices de hidroxilo, comprendidos en el margen de 50 a 7500. Los poliéteres ilustrativos incluyen los polioles polioxialcoholénicos que contienen una o más cadenas de radicales oxialcoholeno conectados que se preparan por

20 reacción de uno o más óxidos de alcoholeno con polioles acíclicos y alicíclicos. Los ejemplos de polioles polioxialcoholénicos incluyen los glicoles polioxietilénicos preparados por adición de óxido de etileno a agua, etilén glicol o dipropilén glicol; glicoles polioxipropilénicos

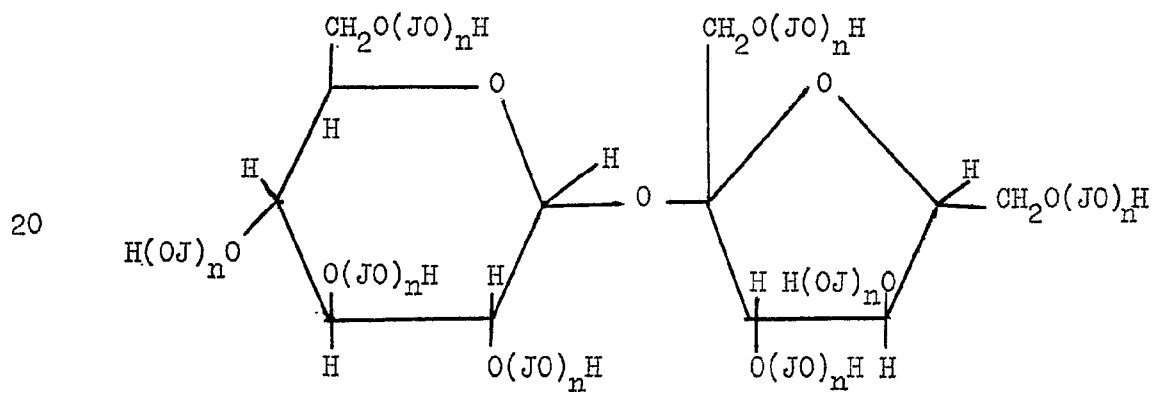
25 preparados por adición de óxido de propileno a agua, propilén glicol o dipropilén glicol; poliglicoles oxietileno-oxipropilénicos mixtos preparados de una manera similar, utilizando una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno o una adición sucesiva de óxido de etileno y óxido

30 de propileno; y los glicoles y copolímeros polioxibutilé-



nicos tales como glicoles polioxietileno oxibutilénicos y glicoles polioxipropileno oxibutilénicos. Incluidos en el término "polioxibutileno glicoles" están los polímeros de óxido de 1,2-butileno, de óxido de 2,3-butileno y de óxido de 1,4-butileno.

Otros polioles acíclicos y alicíclicos que pueden ser hechos reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, para obtener poliéteres que son útiles en la formulación de esponja de esta invención, incluyen glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, sorbita, glicósidos, tales como metilo, etilo, propilo, butilo y 2-etilhexil arabinósido, xilósido, fructósido, glucósido y ramósido, y los poliéteres preparados por la reacción de óxidos de alcoholeno con sacarosa, por ejemplo:



25 en donde J es un radical etileno, propileno o butireno, o mezclas de los mismos, y n es un entero tal que el peso molecular medio del poliéter es de 250 y superior.

Otros poliéteres que son útiles en la formulación de esponja de esta invención se preparan por reacción de un óxido de 1,2-alcoholeno, tal como óxido de etil



leno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con polihidroxibencenos mononucleares tales como resorcina, pirogalol, floroglucina, hidroquinona, 4,6-di-t-butilcatequina, catequina, orcina, metilfloroglucina, 2,5,6-trimetilresorcina, 4-etil-5,6-dimetilresorcina, n-hexilresorcina y 4-cloro-5-metilresorcina; los poliésteres preparados por reacción de óxidos de 1,2-alcoholeno o de mezclas de los mismos con sistemas de anillos condensados tales como 3-hidroxi-2-naftol, 6,7-dihidroxi-1-naftol, 2-hidroxi-1-naftol, 2,5-dihidroxi-1-naftol, 9,10-dihidroxiantraceno y 2,3-dihidroxifenantreno.

Otros poliéteres que pueden ser empleados en las formulaciones de esponja de esta invención son los obtenidos por reacción de óxidos de 1,2-alcoholeno o de mezclas de los mismos con hidroxibencenos polinucleares tales como los diversos compuestos de di-, tri- y tetrafenilol, en los cuales de 2 a 4 grupos de hidroxibenceno están unidos por medio de enlaces simples o por medio de un radical hidrocarburo alifático que contiene de 1 a 12 átomos de carbono. El término "polinuclear" a diferencia de "mononuclear", se utiliza para designar por lo menos dos núcleos de benceno en un compuesto. Los compuestos de difenilol ejemplares incluyen 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano y bis(p-hidroxifenil)-metano. Los compuestos de trifenilol ejemplares que pueden ser empleados incluyen los alfa, alfa, omega-tris(hidroxifenil)-alcanos, tales como 1,1,3-tris(hidroxifenil)etanos; 1,1,3-tris(hidroxifenil)propanos; 1,1,3-tris(hidroxi-3-metilfenil)propanos; 1,1,3-tris(dihidroxi-3-metilfenil)propanos; y 1,1,10-tris(hidroxifenil)decanos.

303473



1963

Los compuestos de tetrafenilol que pueden hacer se reaccionar con óxidos de 1,2-alcoholeno para producir poliéteres que son utilizables en las formulaciones de esponja de esta invención, incluyen los alfa, alfa, omega, omega-tetraquis(hidroxifenil)alcanos tales como 1,1,2,2-tetraquis(hidroxifenil)etanos; 1,1,3,3-tetraquis(hidroxifenil)propanos; 1,1,3,3-tetraquis(dihidroxifenil)propanos; y 1,1,7,7-tetraquis (hidroxifenil)-3-hidroxiheptanos.

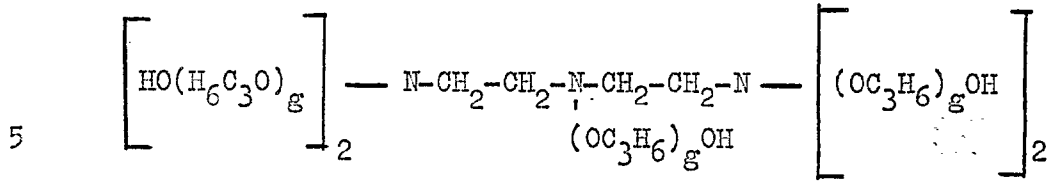
Otros poliéteres particularmente útiles que pueden ser empleados en las formulaciones de esponja de esta invención, son los aductos de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno de materiales productos de condensación de fenol-formaldehído, tales como las novolacas. Las novolacas son mezclas de compuestos polinucleares del tipo del difenilmetano, de estructura tal como 4,4'-dihidroxidifenilmetano y 2,4'-dihidroxidifenilmetano. Tales compuestos están exentos de grupos metilol y están formados por la reacción de Baeyer del fenol con el formaldehído.

Los poliéteres adecuados para ser utilizados en las formulaciones de esponja de esta invención, se preparan por reacción de uno o más de los óxidos de alcoholeno arriba indicados con poliaminas acíclicas tales como etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, pentilendiamina, hexilendiamina, octilendiamina, nonilendiamina, decilendiamina; poliaminas polialcoholénicas tales como dietileno-triamina, trietileno-triamina, tetraetilenopentamina y dipropileno-triamina. Un poliéter particularmente adecuado es el producto de adición de óxido de pro-

303473



pileno de la dietilenotriamina representado por la fórmula:



en la que g representa un entero que proporciona un peso molecular medio de 250.

10 Otros poliéteres adecuados utilizables en las formulaciones de esponja de esta invención incluyen los derivados de óxido de 1,2-alcoholeno de aminas primarias mononucleares tales como orto, meta, y para-fenilendiami-  
na; 2,4- y 2,6-diaminotolueno; y 2,6-diamino-p-xileno; m-xileno; 2,4-diamino-m-xileno; 3,5-diamino-o-xileno; po-  
15 liaminas aromáticas condensadas y polinucleares tales como 1,4-naftilendiamina; 1,5-naftilendiamina; 1,8-naftilendiamina; bencidina, toluidina; 4,4'-metilendianilina; 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiamina; 3,3'-dicloro-4,4'-bife-  
nildiamina; 4,4'-etilidenodianilina; 1-fluorenamina;  
20 1,4-antradiamina; y 4,4'-diamino-azobenceno.

Las poliaminas mono y polinucleares de mayor número de funciones que pueden hacerse reaccionar también con los óxidos de 1,2-alcoholeno para proporcionar poliéteres adecuados para uso en las formulaciones de esponja  
25 de esta invención, incluyen 2,4,6-triaminotolueno; 5,6-diaminoacenafteno, 4,4',4"-metilidinotrianiлина, ácido 3,5-diaminobenzoico, éteres y sulfuros de triaminodifenilo; y poliaminas obtenidas por interacción de monoaminas aromáticas con formaldehído u otros aldehídos.

30 Además de los poliéteres hidroxilados descritos

303473



arriba, se pueden hacer reaccionar con isocianatos orgánicos para producir esponjas de resinas de uretano muchas otras clases de compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos. Ejemplos de otros compuestos utilizables que contienen hidrógeno activo son los poliésteres, poliamidas y poliaminas hidroxilados. Los siloxanos de esta invención son también estabilizadores de esponjas para las formulaciones de esponjas de uretano que contienen tales poliésteres, poliamidas y poliaminas.

El peso molecular de los poliéteres utilizados debe estar comprendido en un margen de 250 a 7500, dependiendo de las características deseadas en el producto de uretano esponjado o celular. Como guía general, las esponjas de uretano celular de rigidez máxima se preparan mediante el uso de poliéteres que tienen un margen de peso molecular de 250 a 1500. Para las esponjas semirrígidas el peso molecular del poliéter debe ser de 800 a 1800; y para las esponjas flexibles de células abiertas el poliéter debe ser de una longitud de cadena incrementada y debe tener un peso molecular de 1800 a 5.000.

Se pueden emplear una diversidad de isocianatos orgánicos en las formulaciones de esponjas de esta invención para hacerlos reaccionar con los poliéteres descritos arriba para obtener esponjas de uretano. Los isocianatos preferidos son los poliisocianatos y poliisotiocianatos de la fórmula general:



en la que Y es oxígeno o azufre, i es un entero de dos o más y Q es un radical alcohileno, alcohileno sustituido,

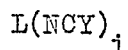


arileno o arileno substituído, un radical hidrocarbonado  
o un radical hidrocarbonado substituído que contiene uno  
o más enlaces arilo -NCY y uno o más enlaces alcoholo-NCY.  
Q puede incluir también radicales tales como -QZQ- en los  
5 que Z puede ser una unidad divalente tal como -O-, -O-Q-O-,  
-CO-, -CO<sub>2</sub>-, -S-, -S-Q-S- y -SO<sub>2</sub>-. Ejemplos de tales com-  
puestos incluyen diisocianato de hexametileno, diisociana  
to de xilileno, (OCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 1-metil-2,4-diisocia  
natociclohexano, diisocianatos de fenileno, diisocianatos  
10 de tolileno, diisocianatos de clorofenileno, 4,4'-diiso-  
cianato de difenilmetano, 1,4-diisocianato de naftaleno,  
alfa, alfa'-diisotiocianato de xileno y alfa-4-diisociana  
to de isopropilbenceno.

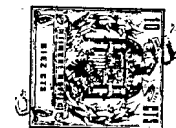
Incluídos además entre los isocianatos utiliza-  
15 bles en las formulaciones para esponja de esta invención  
están los dímeros y trímeros de isocianatos y diisociana-  
tos y los diisocianatos poliméricos de las fórmulas gene-  
rales:



en los cuales i y j son enteros de dos o más, así como  
compuestos de la fórmula general



25 en la cual i es uno o más, y L es un átomo o radical mono-  
funcional o polifuncional. Los ejemplos de este tipo in-  
cluyen diisocianato etilfosfónico, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P(O)(NCO)<sub>2</sub>; diiso-  
cianato fenilfosfónico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(O)(NCO)<sub>2</sub>; compuestos que  
contienen un grupo ≡Si-NCY, isocianatos derivados de sul-  
30 fonamidas (QSO<sub>2</sub>NCO), ácido ciánico, ácido tiociánico y

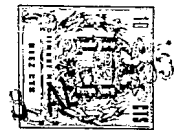


compuestos que contienen un radical metal -NCY, tal como isocianato de tributilestafio.

La cantidad de isocianato empleada en la formulación de esponja de esta invención, dependerá de la densidad de la esponja de uretano y de la cantidad de reticulación deseada. En general, el equivalente de -NCO total al equivalente de hidrógeno activo total del poliéter debe ser tal que proporcione una relación de 0,8 a 1,2 equivalentes de -NCO por equivalente de hidrógeno activo y, preferiblemente, una relación de 1,0 a 1,1 equivalentes.

La formación de espuma o esponjamiento de las formulaciones de esponja de esta invención, se efectúa por medio de cloruro de metileno, por medio de agua, por medio de gases fluorocarbonados licuados que tienen puntos de ebullición inferiores a los 26,7°C y superiores a -51,1°C, o por medio de otros gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, metano, helio y argón. Los gases licuados son fluorohidrocarburos alifáticos saturados que se vaporizan a la temperatura de la masa que se está esponjando, o a temperatura inferior a ésta. Tales gases están al menos parcialmente fluorados y pueden estar también halogenados de otro modo.

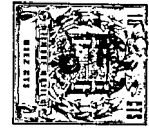
Los agentes de hinchamiento fluorocarbonados adecuados para ser utilizados en el esponjamiento de las formulaciones de esta invención, incluyen tricloromonofluorometano; diclorodifluorometano; diclorofluorometano; 1,1-dicloro-1-fluoroetano; 1-cloro-1,1-difluoro, 2,2-dicloroetano; y 1,1,1-trifluoro, 2-cloro-2-fluoro, 3,3-difluoro-4,4,4-trifluorobutano. La cantidad de agente de hinchamiento utilizada variará con la densidad deseada en



el producto que se está esponjando. En general, puede establecerse que para 100 gramos de mezcla de resina conteniendo una relación media de NCO/OH de 1 a 1, se utilizan de 0,005 a 0,3 moles de gas para obtener densidades comprendidas en el margen de 0,48 gr/cc a 0,016 gr/cc. Si se desea, se puede utilizar agua en combinación con el gas inerte o con el agente de hinchamiento fluorocarbonado, o bien se puede utilizar el agua como único agente de hinchamiento.

10 Los catalizadores que son adecuados para acelerar la reacción de poliéter-isocianato en las formulaciones de esponja de esta invención, incluyen aminas y una gran diversidad de compuestos metálicos, tanto compuestos metálicos inorgánicos como compuestos metálicos que contienen grupos orgánicos. Los catalizadores particularmente útiles son aminas terciarias y compuestos de órgano estaño. Todos los catalizadores arriba indicados se pueden utilizar solos o en mezclas con uno o más de otros de estos catalizadores.

20 Entre los compuestos de organoestaño adecuados para ser utilizados en las formulaciones de esponja de esta invención que merecen mención particular, están los acilatos estannosos tales como acetato estannoso, octoato estannoso, laurato estannoso y oleato estannoso; alcóxidos estannosos, tales como butóxido estannoso, 2-etilhexóxido estannoso y fenóxido estannoso, cresóxidos orto, meta y para-estannosos; sales de dialcohilestaño de ácidos carboxílicos, por ejemplo diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, 25 diacetato de dilaurilestaño y diacetato de dioctilestaño.



De manera similar, se puede utilizar un hidróxido de trialcohil estaño, un óxido de dialcohilestaño o un cloruro de dialcohilestaño. Ejemplos de estos compuestos incluyen hidróxido de trimetilestaño, hidróxido de tributilestaño, hidróxido de trioctilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, óxido de dilaurilestaño, dicloruro de dibutilestaño y dicloruro de dioctilestaño.

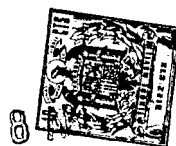
Las aminas terciarias que son utilizables como catalizadores en las formulaciones de esponja de esta invención, incluyen aminas terciarias substancialmente no reactivas con los grupos isocianato y aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activos que reaccionan con grupos isocianato. Las aminas terciarias típicas que son substancialmente no reactivas con los grupos isocianato incluyen trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, trietilenotetramina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, bromuro de benciltrietilamonio, adipato de bis-(N,N-dietilaminoetilo), N,N-dietilbencilamina, N-etilpiperidina, e isocianatos y compuestos metálicos que contienen átomos de nitrógeno terciarios.

Las aminas terciarias típicas que contienen átomos de hidrógeno activo que reaccionan con grupos isocianato, adecuadas para utilizarlas en las formulaciones de esponja de esta invención, incluyen dimetiletanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, polímeros de poliol polioxialcohilénico y copolímeros de óxidos de alcoholeno, tales como óxido de propileno, óxido de etileno, homopolímeros, copolímeros y mezclas de los mismos derivados de trietanolami



na, triisopropanolamina, etilenodiamina, etanolamina y dietilenotriamina. Todavía otras aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno activo reactivo con los grupos isocianato, incluyen poliesteres basados en polioles  
5 tales como los ilustrados arriba que incluyen trietanolamina, triisopropanolamina y N-alcohol dietanolaminas, así como ácidos policarboxílicos que contienen átomos de nitrógeno terciarios.

Otros catalizadores adecuados para ser utilizados en las formulaciones de esponja de esta invención incluyen compuestos orgánicos metálicos de plomo, arsénico, antimonio y bismuto, compuestos caracterizados por la presencia en ellos de un enlace directo de carbono a metal; halogenuros orgánicos de titanio; los halogenuros inorgánicos de estaño tetravalente, arsénico, antimonio, bismuto y titanio; poliestannatos; quelatos de estaño, titanio y cobre; y sales de mercurio. Miembros representativos de esta clase de catalizadores son cloruro estánnico, bromuro estánnico, ioduro estánnico, fluoruro estánnico, isopropoxiesteoroxí poliestannato, hidroxiesteoroxi poliestannato, quelatos de estaño tales como dicloruro de bis(acetilacetona)estaño, tricloruro de arsénico, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, tributóxido de antimonio, tricloruro de bismuto, tetracloruro de titanio, quelatos de titanio, tales como titanato de octilenoglicol, dicloruro de dioctil plomo, óxido de dioctil plomo, hidróxido de trioctil plomo, quelatos de cobre tales como acetilacetanato de cobre, cloruro mercurioso, acetato mercurico, tributil arsina, trifenil estibina, trioctilbismuti  
10  
15  
20  
25  
30 na, fenildimercaptoarsina, cianuro ioduro de trifenil es-



tibina, ácido octilarsénico, ácido dibutilestibínico y óxido de bis(dibutilbismuto).

Aún otros catalizadores adecuados para utilizar los en las formulaciones de esponja de esta invención incluyen fosfeninas terciarias (tales como trialcoholfosfinas y dialcoholbencilfosfinas), bases fuertes (tales como hidróxidos, alcóxidos y fenóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos), quelatos de diversos metales (tales como los que pueden ser obtenidos a partir de acetilacetona, benzoilacetona, acetoacetato de etilo, ciclopentanona-2-carboxilato y acetilacetonaimina con diversos metales tales como berilio, magnesio, zinc, cadmio, plomo, titanio, circonio, estaño, arsénico, bismuto, cromo, molibdeno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, o iones tales como  $\text{MoO}_2^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ), alcoholatos y fenolatos de diversos metales (tales como  $\text{Ti}(\text{OR}^3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OR}^3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OR}^3)_2$  y  $\text{Al}(\text{OR}^3)_3$ , en las que  $\text{R}^3$  es alcoholilo o arilo), y los productos de reacción de alcoholatos con ácidos carboxílicos, beta-dicetonas y 2-(N,N-dialcoholamino)-alcanoles (tales como los conocidos quelatos de titanio obtenidos mediante dichos procedimientos o mediante procedimientos equivalentes) sales de ácidos orgánicos con una diversidad de metales (tales como metales alcalinos, metales alcalino-térreos, aluminio, estaño, plomo, antimonio, manganeso, cobalto, níquel y cobre, incluyendo, por ejemplo, acetato de sodio, acetato estannoso, octoato estannoso, secantes metálicos, tales como naftenato de manganeso y de cobalto), y otros compuestos de estaño [tales como bis(4-metilaminobenzoato)de dibutilestaño, dialcóxido de dialcoholestaño, hidróxido de tributilestaño, óxido de dibuti-



lestaño y bis(2-dimetilaminopentilato) de dibutylestaño<sup>7</sup>.

Además de los poliéteres, siloxanos, poliisocianatos, catalizadores y agentes de hinchamiento arriba descritos, las composiciones de esponja de poliuretano de esta invención pueden contener, si se desea, otros componentes tales como:

- a) dioles modificadores de la formación de espuma. tales como etilén glicol, polietilén glicol y similares;
- b) agentes de reticulación, tales como glicerina o N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)etileno diamina;
- c) retardadores de la llama, generalmente fosfatos de alcohol o compuestos inorgánicos tales como óxidos de antimonio;
- d) estabilizadores térmicos, tales como ácido d-tartárico o t-butil catequina;
- e) plastificantes, tales como ftalato de dioctilo;
- f) cargas tales como esponja troceada de desecho, serrín o virutas metálicas;
- g) pigmentos, tales como óxido de titanio, sílice o negro de humo; y/o
- h) colorantes, antioxidantes, antiozonizantes, desodorantes y fungicidas.

Las cantidades de los diversos componentes empleados en las formulaciones de esponja de esta invención, no son muy esenciales.

Cuando hay presente agua como agente de formación de espuma, se pueden emplear ventajosamente cantidades de agua de 0,5 a 5 por ciento en peso basadas en el peso total de las formulaciones.

La cantidad de catalizador a emplear en las for



mulaciones de esponja de uretano de esta invención es bien conocida por las personas expertas en la técnica de las esponjas de resinas de uretano. En general, la cantidad total de catalizador o de mezcla de catalizadores es de 5 0,001 por ciento a 5 por ciento de la formulación de esponja.

La cantidad del siloxano de esta invención empleado como estabilizador de la espuma en las formulaciones de esponja de esta invención, varía a lo largo de amplios límites desde 0,1 por ciento en peso hasta 10 por 10 ciento en peso o más. [Los porcentajes en peso están basados en el peso total de la formulación de esponja, es decir, en el poliéter, en el isocianato, en el catalizador, en el agente de hinchamiento y en el estabilizador de espuma]. No existe una ventaja proporcionada en el uso de cantidades de estabilizador de espuma mayores de 15 un 10 por ciento en peso o inferiores al 0,1 por ciento en peso.

Los siloxanos de esta invención son también adecuados para ser utilizados en la reducción de la formación de espuma de diversos líquidos que tienen una tendencia a la formación de espuma. El siloxano empleado en cualquier aplicación dada de agente antiespumante, debe ser uno que sea insoluble o sólo ligeramente soluble en 25 el líquido. Cuando el siloxano es relativamente soluble en un sistema, como son los de las formulaciones de esponja arriba descritas, no funcionan como agentes antiespumantes sino que más bien funcionan como estabilizadores de la espuma. En las aplicaciones de estabilización de esponjas de uretano, la parte de silicona del siloxano (es 30



decir, la parte del siloxano diferente del grupo hidroxihidrocarbiloalcohol) debe ser tal que si el grupo hidroxihidrocarbiloalcohol del siloxano fuera reemplazado por un grupo metilo, el compuesto resultante sería insoluble en la formulación de esponja. La solubilidad de estos siloxanos estabilizadores de la espuma de uretano en las formulaciones de esponja es, por lo tanto, atribuible a la presencia de los grupos hidroxihidrocarbiloalcohol y, más específicamente, a la presencia de los grupos hidroxilo en ellos.

Los líquidos cuya tendencia a la formación de espuma puede ser reducida con éxito mediante los siloxanos de esta invención, incluyen las soluciones acuosas de alcoholeno glicoles, los látex compuestos de agua en los cuales están dispersadas las olefinas polimerizadas (por ejemplo, copolímeros de butadienoestireno, homopolímeros de butadieno y homopolímeros de estireno), y diversos líquidos hidrocarbonados. Los látex adecuados contienen, preferiblemente, de 10 a 120 partes en peso de una olefina polimerizada por 100 partes en peso de agua y las soluciones acuosas de alcoholeno glicoles adecuadas contienen de 30 a 900 partes en peso de agua por cada 100 partes en peso de glicol. Los látex arriba mencionados se forman, comúnmente, cuando se producen polímeros olefínicos por polimerización en emulsión como una etapa en la producción de elastómeros. Puede tener lugar una seria formación de espuma durante la separación de monómeros olefínicos sin reaccionar desde estos látex. Los hidrocarburos líquidos cuya tendencia a la formación de espuma es reducida por los siloxanos de la invención, incluyen los di-



versos combustibles hidrocarbonados líquidos (por ejemplo, queroseno, gasolina, combustible diesel y mezclas de estos combustibles con compuestos aromáticos tales como difenilo, tolueno y/o bifenilos substituídos por metilo) y los aceites lubricantes hidrocarbonados. Entre los aceites lubricantes hidrocarbonados que son adecuados están los aceites lubricantes parafínicos, los aceites lubricantes nafténicos y las mezclas de tales aceites. Son ilustrativos de tales aceites lubricantes hidrocarbonados el "Gulf Security Oil A", "Kendall Automatic Transmission Oil", Mid-Continental Oils, Coastal Oils, aceites extraídos por disolventes y aceites tratados con ácidos. Son típicos de tales aceites los que tienen viscosidades que están comprendidas en un margen de 100 segundos Saybolt Universal a 37,8°C a 100 segundos Saybolt Universal a 98,9°C. También están incluídos los diversos disolventes hidrocarbonados líquidos (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos lineales y cíclicos, por ejemplo, n-hexano, heptano, octano y n-decano y ciclohexano, así como aceite mineral y mezcla de tales compuestos con hidrocarburos aromáticos) y, en particular, disolventes hidrocarbonados que están mezclados con materiales que aumentan la tendencia del disolvente a formar espuma (por ejemplo, sulfatos y sulfonatos de hidrocarbilo y queroseno).

Los líquidos cuya tendencia a formar espuma puede ser reducida con éxito mediante los siloxanos de esta invención, pueden contener los aditivos presentes de costumbre en tales líquidos. Así, las soluciones acuosas de alcoholeno glicoles pueden contener en aquellos casos en los que están destinadas a ser utilizadas como anticongel-



lantes, los diversos inhibidores de la corrosión, agentes obturadores, antideslizantes, indicadores de pH y otros aditivos presentes por lo común en los anticongelantes a base de glicoles. De manera similar, los látex cuya tendencia a la formación de espuma es reducida por los siloxanos de esta invención, pueden contener catalizadores residuales de la polimerización de olefinas, agentes emulsificantes y otros aditivos presentes por lo común en tales látex. Los combustibles hidrocarbonados pueden contener aditivos, tales como plomo tetraetilo, y los disolventes hidrocarbonados pueden contener aditivos, tales como sulfonatos y sulfatos de hidrocarbilo (por ejemplo, cuando el disolvente es el vehículo para un aceite de corte). Las sales de metales alcalinos de tales sulfatos y sulfonatos (por ejemplo el dodecibenceno sulfonato sódico y el dilauril sulfato sódico) pueden estar presentes también en tales disolventes.

Los siloxanos de esta invención pueden ser añadidos a un líquido cuya tendencia a formar espuma ha de ser reducida, bien como tales o en forma de solución. Las soluciones adecuadas están compuestas por los siloxanos disueltos en un éter (por ejemplo, el éter dimetílico de etilén glicol) o en un hidrocarburo (por ejemplo estireno o hexano) o en un haloalcano (por ejemplo perclorocetileno). Se pueden emplear, ventajosamente, de 1,0 a 30 partes en peso del siloxano por 100 partes en peso del disolvente. Los siloxanos pueden ser añadidos también en forma de una emulsión acuosa. Los siloxanos sólidos pueden ser añadidos en estado sólido o en estado fundido.

Muchos de los siloxanos de esta invención se



dispersan espontáneamente y se distribuyen por sí mismos de una manera uniforme por todo el líquido, teniendo una tendencia a formar espuma sin que se empleen medios de dispersión mecánicos. Sin embargo, tales medios (por ejemplo, dispersadores, molinos de coloides, agitadores magnéticos, agitadores de hélice y similares) pueden ser empleados si se desea, para dispersar los siloxanos.

La cantidad relativa del siloxano de esta invención utilizado como agente antiespumante, no es esencial y puede estar comprendida en un margen de 0,5 a 50.000 partes en peso del siloxano por millón de partes en peso del líquido que tiene tendencia a formar espuma. En particular se obtienen frecuentemente buenos resultados utilizando de 1 a 100 partes en peso del siloxano por millón de partes en peso del líquido. Aunque se pueden utilizar otras cantidades relativas del siloxano, no se gana con ello ninguna ventaja proporcionada.

La presencia de los siloxanos de esta invención reduce la tendencia del líquido arriba mencionado a formar espuma y no perjudica las otras propiedades útiles del líquido. Así, los anticongelantes, los látex de polímeros, los combustibles y los disolventes pueden ejercer sus funciones, después de la adición de tales copolímeros, en el campo de aplicación a que se destinan. Por ejemplo, el queroseno conteniendo tales copolímeros puede ser utilizado como combustible en lámparas, estufas o motores de propulsión a chorro. Los grupos hidroxil de los hidroxihidrocarbiloalcohol siloxanos de esta invención pueden hacerse reaccionar con una diversidad de compuestos orgánicos para producir derivados adecuados para su empleo en

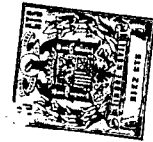


nuevas aplicaciones. A título de ilustración, el grupo hi  
droxi puede hacerse reaccionar con diisocianatos que em-  
plean métodos habituales para producir los correspondien-  
tes siloxanos modificados por uretanos, los cuales pueden  
5 hacerse reaccionar con compuestos polihidroxiados para  
producir esponjas de resinas de uretano de acuerdo con  
técnicas conocidas. Tales esponjas son utilizables en los  
campos en los que se emplean las esponjas de uretano habi  
tuales.

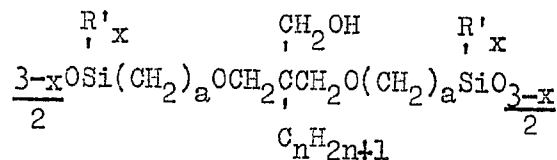
10 Los grupos hidroxilo de los hidroxihidrocarbilo-  
xialcoholesiloxanos de esta invención pueden ser hechos  
reaccionar también con anhídridos o ácidos policarboxíli-  
cos (por ejemplo anhídrido o ácido maleico, anhídrido o  
ácido ftálico y anhídrido o ácido adípico), empleando pro-  
15 cedimientos habituales para producir poliésteres que pue-  
den ser empleados como recubrimientos protectores para me  
tales.

Además, los grupos hidroxilo de los hidroxihidro-  
carbiloalcohol siloxanos de la invención pueden hacerse  
20 reaccionar con ácido sulfámico para producir los corres-  
pondientes sulfatos de amonio que son solubles en agua y  
que pueden ser utilizados como agentes tensioactivos  
(por ejemplo, agentes de formación de espuma, detergentes  
y agentes humectantes).

25 Los siloxanos de esta invención que contienen  
grupos alquénico (por ejemplo, los siloxanos que contienen  
el grupo representado por la fórmula (1) en la que R es  
un grupo alquénico) se pueden hacer reaccionar por medio  
de sus grupos olefínicos para producir derivados utiliza-  
30 bles. Así, estos alquénilsiloxanos pueden ser epoxidados



5 por medios conocidos. Todavía más, tales alquencil siloxa-  
 nos pueden hacerse reaccionar con los siloxanos arriba  
 descritos que contienen hidrógeno silánico, para producir  
 productos de adición que tienen las mismas utilidades que  
 los siloxanos de esta invención. A título de ilustración,  
 los alquencil siloxanos representados por la fórmula (1)  
 se pueden hacer reaccionar con los siloxanos arriba descri-  
 tos que contienen hidrógeno silánico, de acuerdo con el  
 proceso de adición arriba descrito, para producir siloxa-  
 nos que contienen grupos que tienen la fórmula

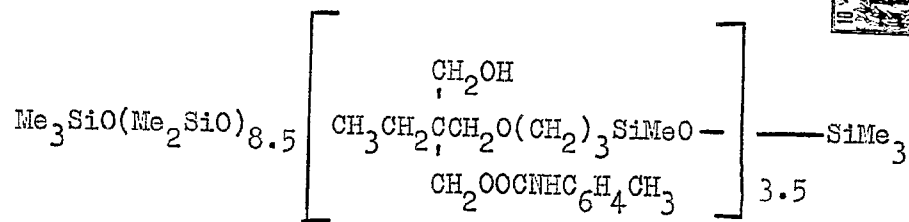
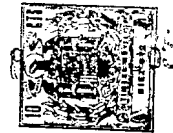


15 en la que R', a, n y x tienen los significados arriba des-  
 critos. Tales siloxanos pueden consistir esencialmente en  
 los grupos últimos, o bien pueden consistir esencialmente  
 en 1 a 99 por ciento en moles de los últimos grupos (o,  
 preferiblemente, de 10 a 90 por ciento en moles de los úl-  
 20 timos grupos) y de 1 a 99 por ciento en moles (o, preferi-  
 blemente, de 10 a 90 por ciento en moles) de grupos repre-  
 sentados por la fórmula (4).

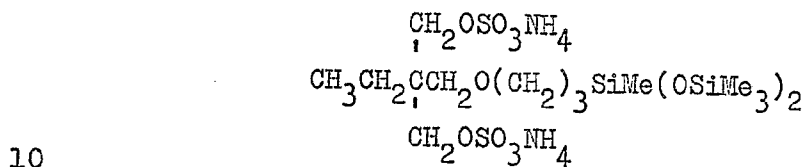
25 Son típicos de los diversos derivados de los si-  
 loxanos de esta invención arriba mencionados, los siguien-  
 tes siloxanos cuya preparación se describe con detalle en  
 los ejemplos presentados a continuación:

(a) Derivado de orto-tolilisocianato preparado  
 como se describe en el Ejemplo 12 a continuación:

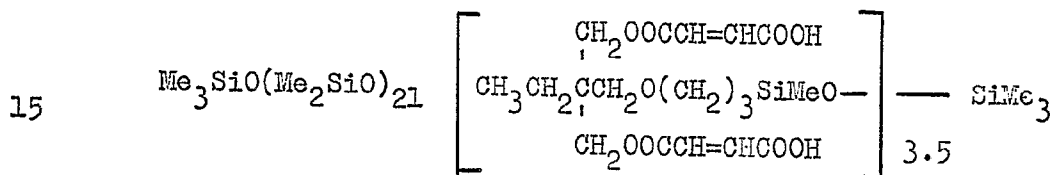
303473



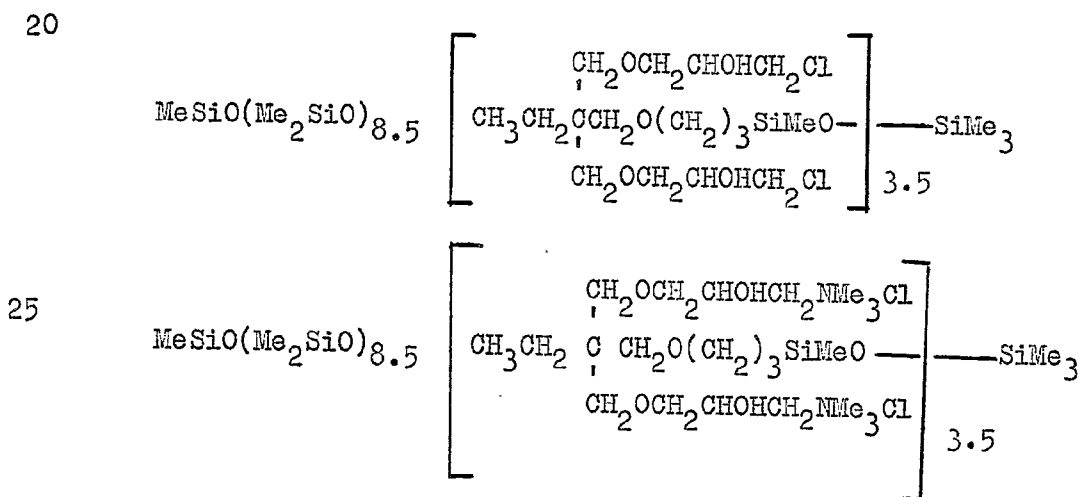
5 (b) Derivado del ácido sulfámico preparado como se describe en el Ejemplo 13 a continuación:



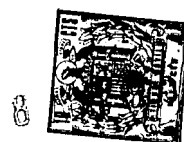
(c) Derivado de anhídrido maléico preparado como se describe en el Ejemplo 14 a continuación:



(d) Derivado de epíclorhidrina y su derivado cuaternario preparados como se describe en el Ejemplo 15 a continuación:



30 Los siloxanos de esta invención pueden ser mezclados con elastómeros de silicona habituales o, en vir-



5 tud de sus grupos hidroxilo y de cualesquiera grupos alqueno-  
nilo, pueden ser hechos reaccionar con elastómeros de si-  
licona habituales para producir mezclas o productos de  
reacción para aumentar la resistencia a los disolventes de  
estos elastómeros de siliconas.

10 Como se utiliza aquí, "Me" significa el grupo  
metilo, "hidrocarbonoxi", significa un grupo monovalente  
compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno, en el cual la  
valencia libre del grupo es una valencia del átomo de oxí-  
geno, y "alquenilo" significa un grupo monovalente com-  
puesto por un grupo alqueno unido a un átomo de oxígeno.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente in-  
vención:

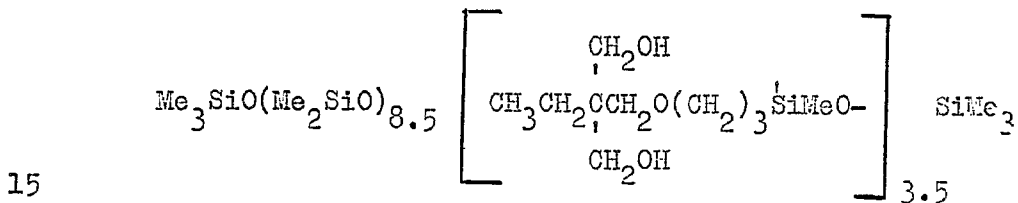
15 Los Ejemplos 1 a 11 ilustran la producción de  
siloxanos de esta invención.

#### EJEMPLO 1

20 En un matraz de 2 litros, equipado con agitador  
mecánico, embudo de goteo, termómetro, condensador y at-  
mósfera de nitrógeno protectora, se añadió éter monoalíli-  
co de trimetilolpropano (225 gramos, 1,29 moles) y 400 mi-  
lilitros de tolueno como disolvente. La mezcla se calentó  
a reflujo y se separó una pequeña cantidad de agua. Se  
añadió ácido cloroplatínico como catalizador (20 partes  
25 por millón de platino), añadiéndose lentamente al alcohol  
alílico a reflujo, a lo largo de un período de una hora,  
un hidrosiloxano de composición media  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{8,5}$   
 $(\text{MeHSiO})_{3,5}\text{SiMe}_3$  (275 gramos, 1,03 moles SiH). El éter  
empleado como reaccionante contenía 15,1 por ciento en pe-  
30 so de  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  y 19,2 por ciento en peso de OH alcohólico



5 por análisis, y el siloxano empleado como reaccionante  
 contenía 84 centímetros cúbicos de hidrógeno silánico por  
 gramo y tenía una viscosidad de 16,1 centistokes a 25°C.  
 Se añadió bicarbonato sódico (2,5 g) y la mezcla de reac-  
 10 ción se roció a 130°C, durante 1-1/2 horas, con 3 litros  
 de nitrógeno por minuto. Se añadió un auxiliar de la fil-  
 tración y el producto se filtró bajo presión. La viscosi-  
 dad a 25°C del producto de filtrado líquido casi incoloro  
 (491 gramos) era de 4480 centistokes. El producto consis-  
 15 tía principalmente en un siloxano que tenía la fórmula me-  
 dia:



También había presentes algunos materiales de partida sin  
 reaccionar. Este producto se menciona en lo que sigue co-  
 mo "Siloxano I". La tensión superficial aparente del pro-  
 ducto era de 24,1 dinas por centímetro.

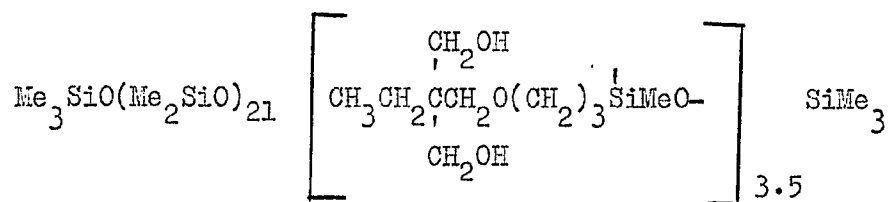
20

EJEMPLO 2

En un matraz de 2 litros, equipado con agitador  
 mecánico, embudo de goteo, termómetro, condensador y atmós-  
 fera de nitrógeno, se añadió éter monoalílico de trimetilo-  
 25 propano (164 gramos, 0,94 moles) y 400 mililitros de to-  
 lueno. El éter contenía 15,1 por ciento en peso de  
 CH=CH<sub>2</sub> y 19,2 por ciento en peso de OH alcohólico por aná-  
 lisis. Después de calentar la mezcla a reflujo y separar  
 una pequeña cantidad de agua como azeótropo de tolueno,  
 30 se añadió ácido cloroplatínico (20 partes por millón de



platino). Se añadió lentamente al alcohol alílico a re-  
 flujo, a lo largo de un período de una hora aproximadamen-  
 te, un hidrosiloxano de composición media  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{21}$ -  
 $(\text{MeHSiO})_{3.5}\text{SiMe}_3$  (346 gramos, 0,71 moles de SiH). El ma-  
 5 terial de partida de siloxano contenía 46 centímetros cúbicos de hidrógeno por gramo, y tenía una viscosidad de 22,4 centistokes a 25°C. La mezcla de reacción fue rociada durante 1-1/2 horas, a 130°C, con 3 litros de nitrógeno por minuto, se añadió un auxiliar de la filtración y se filtró el producto bajo presión. El filtrado era un  
 10 producto líquido de color ligeramente amarillo (440 gramos) que tenía una viscosidad (25°C) de 1928 centistokes. El producto contenía una pequeña cantidad de materiales de partida sin reaccionar, y estaba compuesto en su mayor parte por un siloxano que tenía la fórmula media:



20 El producto tenía una tensión superficial aparente de 20,2 dinas por centímetro. Este producto se menciona en lo que sigue como "Siloxano II".

EJEMPLO 3

25 Se pesó éter dialílico de trimetilolpropano (272 gramos, 1,3 moles) en un matraz de 300 mililitros equipado con agitador mecánico, embudo de goteo, termómetro y columna de destilación y atmósfera de nitrógeno. Se añadió tolueno como disolvente (340 gramos) y la mezcla  
 30 se calentó a reflujo. Se añadió ácido cloroplático (6

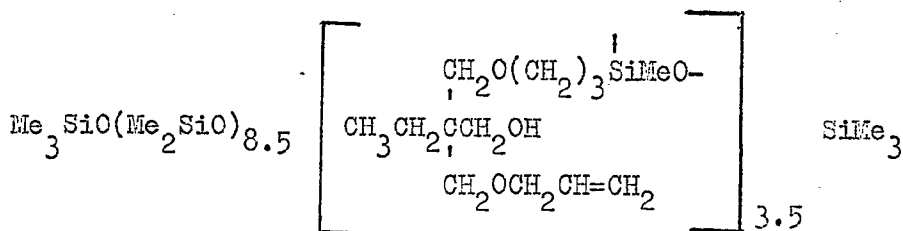
30



partes por millón de platino basadas en la silicona más el alcohol orgánico) y, seguidamente, el hidrosiloxano de la fórmula  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{8.5}(\text{MeSiHO})_{3.5}\text{SiMe}_3$  (66,3 gramos, 0,25 moles de SiH) durante un período de 25 minutos.

5 Finalmente, se roció la mezcla de reacción a 165°C a razón de 8 litros de nitrógeno por minuto. El peso del producto obtenido, de color ámbar transparente, era de 119 gramos. El producto era principalmente un siloxano que tenía la fórmula media:

10



15

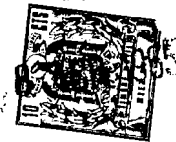
El producto tenía una viscosidad de 650 centipoises y contenía una pequeña cantidad de materiales de partida sin reaccionar. Este producto se menciona en lo que sigue como "Siloxano III".

#### EJEMPLO 4

20

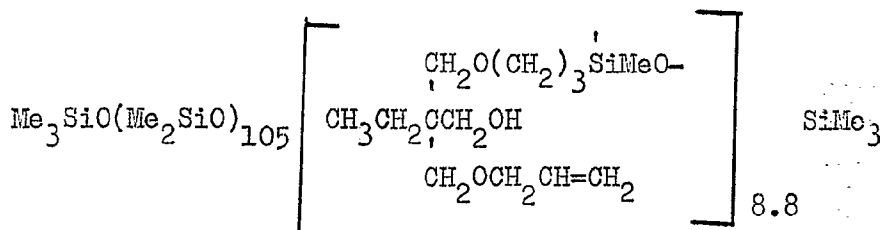
Se pesó éter dialílico de trimetilolpropano (76,7 gramos, 0,35 moles) en un matraz de 300 ml equipado con agitador mecánico, embudo de goteo, termómetro y columna de destilación y atmósfera de nitrógeno. Se añadió tolueno como disolvente (100 gramos) y la mezcla se calentó a reflujo. Se añadió ácido cloroplatínico (20 partes por millón de platino basadas en la silicona más el alcohol orgánico); seguidamente se añadió el hidrosiloxano  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10.5}(\text{MeHSiO})_{8.8}\text{SiMe}_3$  (33,8 gramos, 0,035 moles de SiH) desde un embudo de goteo, durante un período de 13 minutos. Se continuó el reflujo durante 25 minu-

30



tos; seguidamente, se roció la mezcla de reacción a 170°C con ocho litros por minuto de nitrógeno. El peso del producto de alcohol de silicona, de color ámbar transparente, obtenido fue de 35 gramos. Este producto era principalmente un siloxano que tenía la fórmula media:

5



10

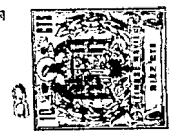
El producto tenía una viscosidad de 8000 centipoises y contenía una pequeña cantidad de materiales de partida sin reaccionar. Este producto se menciona en lo que sigue como "Siloxano IV".

#### EJEMPLO 5

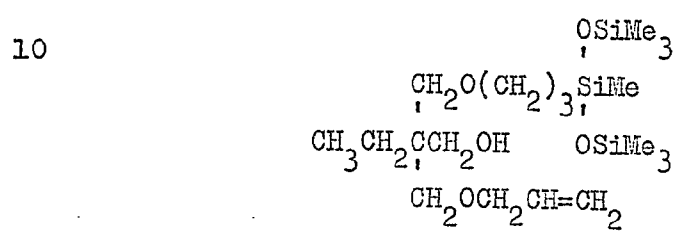
15

En un matraz de 500 mililitros, equipado con agitador mecánico, condensador, termómetro, embudo de goteo y atmósfera de nitrógeno, se añadió éter dialílico de trimetilolpropano (79,0 gramos, 0,369 moles) y 200 mililitros de tolueno. El éter contenía 24,2 por ciento en peso de  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  y 7,7 por ciento en peso de OH alcohólico por análisis. La mezcla se calentó a reflujo y se separó una pequeña cantidad de agua. Se añadió ácido cloroplatínico (20 partes por millón inicialmente) y, seguidamente, se añadió, lentamente, a lo largo de un período de unas tres horas, heptametiltrisiloxano,  $\text{Me}_3\text{SiOMeHSiOSiMe}_3$ , (121 gramos, 0,545 moles). Durante la adición, se comprobó frecuentemente el contenido de SiH en la mezcla de reacción, y durante esta adición se añadió más catalizador y más éter dialílico de trimetilolpropano para garantizar una

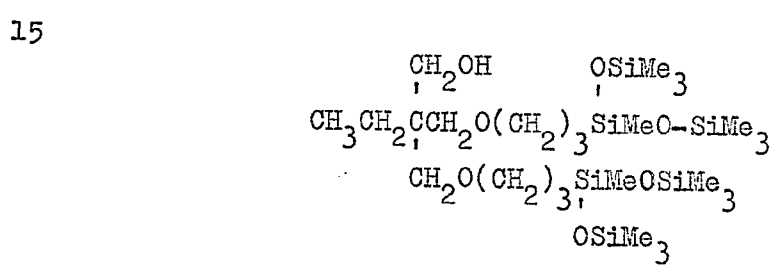
30



reacción satisfactoria del SiH. En total se utilizó un total de 40 partes por millón de platino y 91,2 gramos, 0,426 moles, de éter dialílico de trimetilolpropano. La mezcla de reacción fue rociada con tres litros por minuto de nitrógeno a 130°C, durante dos horas. El producto (213 gramos) era un líquido de color ámbar transparente, con una viscosidad a 25°C, de 25 centistokes. Era una mezcla de (a) un siloxano que tenía la fórmula:



y (b) un siloxano que tenía la fórmula:



20 El producto tenía una tensión superficial aparente de 22,9 dinas por centímetro y se menciona en lo que sigue como "Siloxano V".

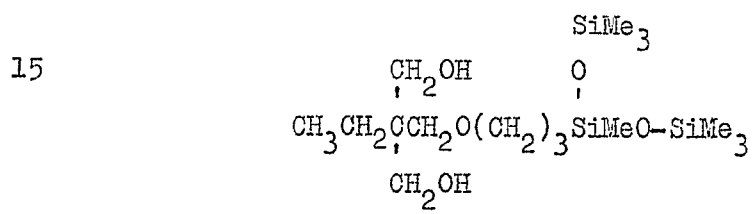
EJEMPLO 6

25 En un matraz de 500 mililitros equipado con agitador mecánico, termómetro, embudo de goteo y condensador, se añadió éter monoalílico de trimetilolpropano (inicialmente 99 gramos, 0,569 moles) y 200 mililitros de tolueno, y la mezcla se calentó a reflujo para separar las trazas de agua. Se añadió ácido cloroplatínico (20 partes

30



por millón) y se añadió, gota a gota, a la mezcla a refluj  
 jo, un hidrosiloxano equilibrado de composición media  
 $\text{Me}_3\text{SiOMeHSiOSiMe}_3$  (101 gramos, 0,455 moles). Cerca del fi  
 nal de la adición, se añadió una pequeña cantidad de éter  
 5 hidrógeno silánico (3,9 gramos, 0,022 moles). El éter mo-  
 noalílico de trimetilolpropano total era ahora 102,9 gra-  
 mos, ó 0,591 moles). El tiempo de adición total fue de  
 unos 45 minutos. La mezcla de reacción fue rociada a 130°C  
 durante dos horas, a una velocidad de 3 litros de nitróge  
 10 no por minuto. El producto era un líquido de color ámbar  
 claro, con una viscosidad de 883 centistokes a 25°C. El  
 producto era principalmente un siloxano que tenía la fór-  
 mula:



El producto tenía una tensión superficial aparente de  
 20 24,1 dinas por centímetro y contenía una pequeña cantidad  
 de materiales de partida sin reaccionar. El siloxano se  
 menciona en lo que sigue como "Siloxano VI".

EJEMPLO 7

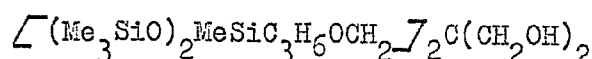
25 Se calentaron a reflujo en un matraz de 500 cm<sup>3</sup>  
 equipado con agitador mecánico, embudo de goteo, termóme-  
 tro y condensador, éter dialílico de pentaeritrita (19,4  
 g, 0,09 moles) y 200 ml de tolueno. Se eliminaron las  
 trazas de agua. Se añadió ácido cloroplatínico en tetrahi  
 30 drofurano (12 partes por millón de platino inicialmente)

300-112



y, seguidamente, se añadió gota a gota a la mezcla a reflujó, heptametiltrisiloxano destilado,  $\text{Me}_3\text{SiOMeHSiOSiMe}_3$  (30,6 gramos, 0,14 moles). Durante la adición del siloxano se comprobó el contenido del matraz para determinar el hidrógeno silánico de vez en cuando, y se añadieron pequeñas cantidades de catalizador para garantizar una buena actividad catalítica. Al final de la adición, se añadió más éter dialílico de pentaeritrita (1,5 gramos, 0,007 moles) para reducir el SiH residual hasta un valor muy bajo. El éter dialílico de pentaeritrita total añadido fue de 20,9 gramos, 0,097 moles. Se añadió un gramo de bicarbonato sódico y la mezcla se roció a 130°C a 3 litros de nitrógeno por minuto. El material rociado fue filtrado. El siloxano de esta invención así producido como filtrado, era un aceite de color ámbar con una viscosidad de 100 centistokes a 25°C. Era soluble hasta por lo menos un 5% en peso en n-hexano, esencias minerales, éter isopropílico y etanol. A esta concentración era insoluble en agua. Este siloxano tenía la fórmula:

20



#### EJEMPLO 8

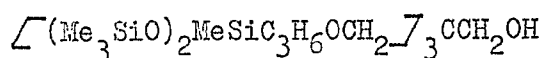
Se calentó éter trialílico de pentaeritrita (25 g, 0,098 moles) con 300 ml de tolueno en un matraz de 500 ml equipado con agitador, condensador, termómetro y embudo de goteo, eliminando las trazas de agua como azeótropo tolueno-agua. Se añadió ácido cloroplatínico en tetrahidrofurano (11 partes por millón de platino inicialmente) y, seguidamente, se añadió, gota a gota, a la mez-

30

303473



cla a reflujo, heptametiltrisiloxano destilado,  
Me<sub>3</sub>SiOMeHSiOSiMe<sub>3</sub>, (44 g, 0,20 moles). Se añadió catali-  
zador nuevo de vez en cuando, y hacia el final de la adi-  
ción, cuando los ensayos demostraron que el hidrógeno si-  
lánico persistía en la mezcla de reacción, se añadió más  
5 éter trialílico de pentaeritrita (1,9 gramos, 0,007 moles).  
La cantidad total de éter trialílico de pentaeritrita añá-  
dida fue de 26,9 g, ó 0,105 moles. La cantidad total de  
ácido cloroplatínico añadida era equivalente a 60 partes  
10 por millón de platino basadas en el siloxano y en los ma-  
teriales de partida alilados. Se añadió bicarbonato sódi-  
co (1 g) y la mezcla de reacción se roció con tres litros  
de nitrógeno por minuto a 130°C. El rendimiento antes de  
la filtración era de 72 gramos. Después de la filtración,  
15 el siloxano de esta invención así producido como filtra-  
do, era un líquido transparente de color amarillo claro.  
La viscosidad a 25°C era de 72 centistokes. El producto  
era muy soluble en hexano, esencias minerales, éter iso-  
propílico y alcohol etílico. Era insoluble esencialmente  
20 en agua. El producto de siloxano tenía la fórmula:



#### EJEMPLO 9

25 A éter monoalílico de 1,2,6-hexanotriol seco  
(24,8 g, 0,142 moles) en tolueno a reflujo (200 cc) que  
contenía 60 partes por millón de platino (como ácido clo-  
roplatínico inicialmente), en un matraz de fondo redondo  
de 500 cm<sup>3</sup>, equipado con agitador, termómetro, embudo de  
30 goteo y condensador, se añadió, gota a gota, un hidrosilo



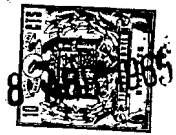
xano equilibrado de composición media  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{8.5}$   
( $\text{MeHSiO}$ ) $_{3.5}$  $\text{SiMe}_3$  (24 g, 0,09 moles de SiH). Por análisis  
se encontraron 266 g de fluido de siloxano por mol de SiH.  
Después de terminada la adición, se añadió un gramo de bi  
5 carbonato sódico y se roció la mezcla de reacción a 130°C  
con tres litros de nitrógeno por minuto. El rendimiento  
antes de la filtración fue de 43 gramos. Después de la  
filtración el producto filtrado era un líquido amarillo  
pálido. La viscosidad a 25°C era de 6700 centipoises. El  
10 producto era esencialmente insoluble en hexano, esencias  
minerales, éter isopropílico y agua, pero soluble en eta-  
nol. El producto era un siloxano de esta invención com-  
puesto por unidades que tenían la fórmula media



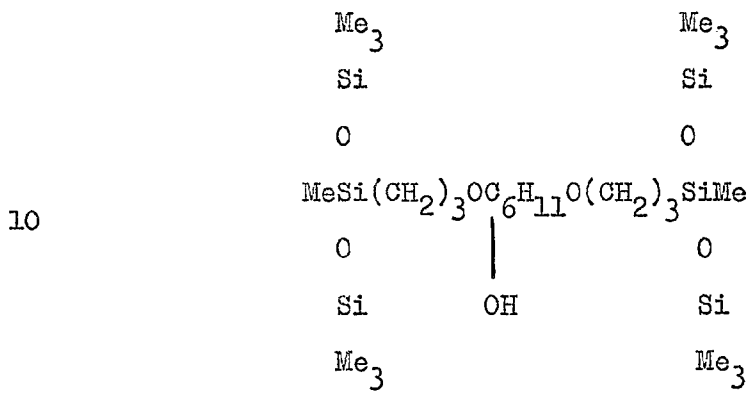
#### EJEMPLO 10

A éter dialílico de 1,2,6-hexanotriol seco  
(32,3 gramos, 0,142 moles), catalizador de ácido cloropla  
20 tónico (90 partes por millón) y 300 ml. de tolueno a re-  
flujo en un matraz de 500 cc. equipado con embudo de go-  
teo, condensador, termómetro y agitador, se añadió, gota  
a gota, heptametiltrisiloxano destilado,  $\text{Me}_3\text{SiOMeHSiOSiMe}_3$ ,  
(45 g, 0,20 moles). Después de terminada la adición, se  
25 calentó la mezcla de reacción a reflujo durante varios mi-  
nutos más y, seguidamente, se añadió un gramo de bicarbo-  
nato sódico y la mezcla se roció a 130°C. En este momento  
el rendimiento de solución de silicona producida en alco-  
hol-éter era de 75 gramos. La mezcla de reacción fue fil-  
30 trada seguidamente. El producto filtrado era un fluido

303473



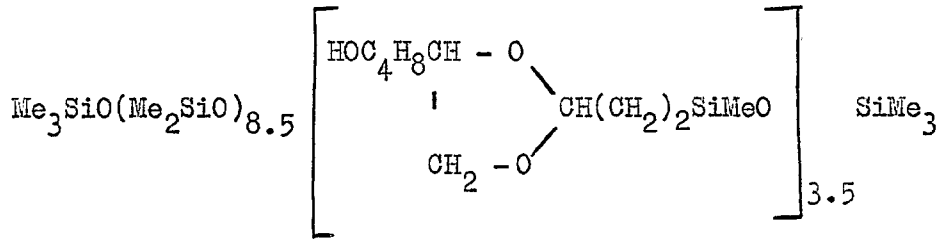
transparente de color ámbar, con una viscosidad de 29 centistokes. En los ensayos a concentraciones de 5% de la silicona en alcohol-éter, se encontró que era soluble en esencias minerales, en éter isopropílico y en etanol, pero insoluble en agua. El producto tenía la fórmula:



EJEMPLO 11

A 2-vinil-4-hidroxibutildioxolano (68,5 gramos, 0,398 moles) en un matraz de 500 cm<sup>3</sup> equipado con condensador, embudo de goteo, termómetro y agitador, se añadieron 150 cm<sup>3</sup> de tolueno y ácido cloroplatínico en tetrahidrofurano (20 partes por millón de platino). A la mezcla a reflujo se añadió, gota a gota, durante un período de aproximadamente tres cuartos de hora, un hidrosiloxano equilibrado de fórmula empírica media Me<sub>3</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>8.5</sub>(MeHSiO)<sub>3.5</sub>SiMe<sub>3</sub> (81,5 g, 0,31 moles de SiH). El aducto fue rociado seguidamente a 130°C con nitrógeno. Rendimiento 145 gramos. El producto de silicona en alcohol y éter era un líquido con un color Gardner de tres y tenía una viscosidad a 25°C de 1940 centistokes. En los ensayos al 5% en peso de producto, era soluble en etanol e insoluble en hexano. Tenía la estructura empírica media siguiente:

303473



5 Los Ejemplos 12 a 16 ilustran la preparación de diversos derivados de los siloxanos de esta invención.

EJEMPLO 12

10 El producto de silicona en alcohol-éter del Ejemplo 1 (38,4 gramos de polímero, 0,18 moles de OH) fue pesado en un matraz de 500 cc. equipado con agitador, ter-  
 15 mómetro y atmósfera de nitrógeno. Se añadió isocianato de ortotolilo (11,6 gramos, 0,087 moles) y una cantidad cata-  
 lítica de dilaurato de dibutil estaño, y se agitó la mez-  
 20 cla. Se produjo una reacción exotérmica gradual y la tem-  
 peratura subió a 60°C. Se continuó la agitación mientras se enfriaba lentamente la mezcla de reacción hasta la tem-  
 peratura ambiente. El producto de silicona en alcohol-éter que contenía grupos uretano era un líquido transparente,  
 casi incoloro, con una viscosidad a 25°C de 34.000 centis-  
 25 tokes. Era muy soluble en éter isopropílico y en etanol, pero insoluble en agua. En análisis infrarrojo demostró que el producto era un dimetil siloxano modificado con  
 ambos grupos -CH<sub>2</sub>OH y -NHCOOCH<sub>2</sub>-.

EJEMPLO 13

30 El producto de silicona en alcohol-éter del Ejemplo 6 (100 gramos, 0,52 moles de OH), ácido sulfámi-  
 co (59 gramos, 0,61 moles) y dimetilformamida como disol-  
 vente (159 gramos) fueron agitados y calentados juntos en

33



un matraz de 500 c.c. La sulfatación se inició a unos  
80°C. Se mantuvo una temperatura de 85°C durante media  
hora. La mezcla de reacción fue neutralizada a 85°C con  
gas amoníaco y, seguidamente, filtrada. Parte del filtra-  
do transparente de color amarillo fue sometido a fraccio-  
namiento a vacío para separar el disolvente hasta obtener  
138 g de dimetil siloxano semisólido modificado con grupo  
sulfato  $-\text{CH}_2\text{OS}_3\text{NH}_4$ . Este producto tenía excelentes propie-  
dades tensioactivas. Era muy soluble en agua. Una solución  
al uno por ciento en agua tenía una tensión superficial  
de 24,0 dinas/cm. Era un agente humectante excelente, por  
ejemplo para el algodón y el polietileno.

#### EJEMPLO 14

Al producto de silicona-éter del Ejemplo 2  
(39,2 g, 0,11 moles de OH) en un matraz de 500 cc, se le  
añadió anhídrido maléico (10,8 g, 0,11 moles). La mezcla  
de reacción fue calentada hasta 130°C y rociada con nitró-  
geno. El producto semisólido era completamente soluble en  
mezcla de etanol/agua (90/10 en volumen). La dilución de  
esta solución con agua provocó la precipitación del silo-  
xano modificado con carboxilo. La sal amónica de este úl-  
timo siloxano era, sin embargo, completamente soluble en  
agua y era un enérgico activador de la formación de espu-  
ma.

#### EJEMPLO 15

Al siloxano en alcohol-éter del Ejemplo 1  
(100 g, 3,41 moles de OH) se le añadieron 100 cc. de to-  
lueno, epiclorhidrina (57,9 g, 0,62 moles) y catalizador

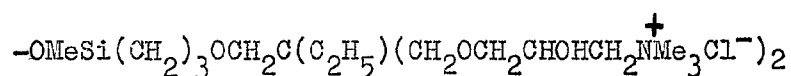


de cloruro estánnico (0,5 g, 0,002 moles). La reacción se llevó a cabo en un matraz de 500 cc equipado con condensador, agitador y termómetro. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante aproximadamente una hora, se añadieron 6 g de bicarbonato sódico, se continuó el reflujo durante otra hora y, seguidamente, se roció la mezcla con nitrógeno. El producto fue filtrado bajo presión. La dimetil silicona clorhidrina era un líquido casi incoloro con una viscosidad a 25°C de 12000 centipoises. Contenia el grupo  $-\text{OMeSi}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CHOHCH}_2\text{Cl})_2$ . Por análisis el contenido total de cloro era del 9,0%, o una conversión de alcohol a clorhidrina de aproximadamente 86%. (Calculado, cloro 10,5). El cloro iónico era inferior al 0,1%.

Se preparó un agente tensioactivo de silicona cuaternaria estable y soluble en agua, a partir de la silicona clorhidrina anterior: la clorhidrina (20 g, 0,051 moles Cl) fue combinada con 20 cc de agua en un matraz de 500 cc. Se acoplaron un condensador de hielo seco, un agitador magnético y un termómetro, y se añadió trimetilamina (6 g, 0,10 moles). La mezcla de reacción fue calentada hasta unos 60°C. Inicialmente, había presente una suspensión de silicona clorhidrina insoluble en agua, pero al cabo de varios minutos a 60°C la mezcla de reacción se volvió casi transparente. Al cabo de 15 minutos se valoró directamente el contenido de cloro iónico de una muestra de la mezcla de reacción. El porcentaje de cloro fue de 6,3 basado en la cantidad de sólidos, o un 80% aproximadamente de conversión. Al cabo de 40 minutos el cloro iónico fue de 7,3% o una conversión de aproximadamente un 94%.

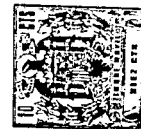


(Calculado cloro 7,8 para una conversión del 100%). La mezcla de reacción fue rociada vigorosamente a 80°C para obtener una solución amarillo pálida de producto tensioactivo de silicona cuaternaria para un 77% de sólidos. Este producto cuaternario proporcionó una solución transparente al diluirlo con agua y era un enérgico activador de la formación de espuma. Contenía el grupo:



El procedimiento de adición empleado para producir los siloxanos de esta invención, se caracteriza por la selectividad y rápida velocidad de reacción de los aliloxialcoholes y viniloxialcoholes con el hidrógeno silánico. En el grupo COH tiene lugar solamente una cantidad relativamente pequeña de reacción. Este no es el caso con un alcohol alquénico tal como el alcohol alílico. El siguiente experimento que implica la adición de alcohol alílico a un hidrosiloxano es un ejemplo de esta diferencia:

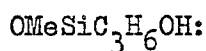
A un matraz de 1 litro equipado con agitador, condensador, termómetro y embudo de goteo, se le añadió alcohol alílico (116,2 g, 2,0 moles) y 350 cc de tolueno. La solución se calentó a reflujo, se añadieron 80 partes por millón de platino como ácido cloroplatínico, se añadió también gota a gota un hidrosiloxano equilibrado de composición media  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{8.5}(\text{MeHSiO})_{3.5}\text{SiMe}_3$  (266 g, 1,0 moles de SiH). La adición de SiH al grupo alílico fue muy lenta. Intermitentemente durante la adición, se interrumpió la circulación de hidrosiloxano y al cabo de varios minutos se efectuó un ensayo externo para determinar el hidrógeno silánico en la mezcla de reacción. To-



dos los ensayos demostraron que quedaban cantidades esenciales de SiH. Después de terminada la adición y de estar una hora a reflujo más un reposo durante la noche, había todavía una cantidad esencial de SiH en la mezcla fue calentada a reflujo durante 45 minutos, al cabo de cuyo tiempo el ensayo externo con nitrato de plata demostró finalmente que solamente quedaban cantidades traza de SiH. La mezcla de reacción fue filtrada, seguidamente, rociada a 130°C. El producto era un líquido de color ámbar, transparente.

Análisis:

Para adición completa para formar los grupos



Calculado: OH, 5,3;  $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ , 0,0

Encontrado: OH, 1,7 (ión ftalato) y 1,0 (Grgnard);

$-\text{CH}=\text{CH}_2-$ , 4,6

Si en los grupos COH ha tenido lugar toda la reacción del SiH, el  $-\text{CH}=\text{CH}_2-$  calculado es 8,4.

Es evidente de este último experimento que (1) la reacción del SiH era extremadamente lenta en comparación con las reacciones con los tipos aliloxi o viniloxi y (2) había tenido lugar más reacción de SiH en el grupo COH que en el doble enlace. Este producto contendría cantidades totales de enlaces hidrolizables. Al cabo de varias semanas de almacenamiento, este producto estaba gelificado. En contraste, el aducto de este mismo SiH líquido con éter monoalílico de trimetilolpropano mostró un aumento de viscosidad muy pequeño al cabo de varios meses.

La evidencia de la relativa selectividad de adición en el grupo C=C en la síntesis de los siloxanos de



1965

esta invención, se encontró también en los derivados de estos alcoholes de silicona. El producto cuaternario soluble en agua del Ejemplo 15 fue preparado en agua caliente en condiciones de alcalinidad moderada para escindir los enlaces SiOC. Esta escisión daría como resultado silicona libre o fracciones ricas en silicona, que serían insolubles en agua. Este concentrado básico era sin embargo transparente, y no requería filtración. Las soluciones acuosas diluídas y neutralizadas que contenían un 1% de producto cuaternario activo, eran también transparentes y estables. El ejemplo 13 demuestra que se pueden sintetizar productos aniónicos solubles en agua e hidrolíticamente estables por reacción directa del ácido sulfónico con alcoholes de silicona. Si estuvieran presentes la mayor parte de las cantidades de enlaces SiOC, esto no habría sido posible.

Los Ejemplos 16 a 19 ilustran el uso de los siloxanos de esta invención como agentes antiespumantes.

#### EJEMPLO 16

Este experimento demuestra que los alcoholes de silicona producidos en el Ejemplo 1 anterior (designado Siloxano I) y en el Ejemplo 2 anterior (designado Siloxano II) son eficaces agentes antiespumantes en mezclas calientes de glicol y agua que contienen cantidades traza de aromáticos. Esta mezcla para la formación de espuma simula condiciones de formación de espuma que pueden darse durante la operación de separación de los aromáticos utilizada comercialmente para separar hidrocarburos aromáticos de hidrocarburos alifáticos durante las destilaciones



fraccionadas del petróleo.

APARATO:

5 El aparato utilizado para este ensayo consistía en una probeta de un litro que tenía una camisa de calentamiento a través de la cual se hace circular aceite de dimetilsiloxano de 350 centistokes (que tiene la fórmula:  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_3$ ) a 132°C. La probeta está equipada también con un tubo de dispersión de gas que tiene un dis-  
10 co de vidrio fritado de porosidad media, de 30 mm. El tubo de dispersión está conectado mediante un tubo de caucho a un rotámetro que, a su vez, está conectado a una ba-  
la de nitrógeno por medio de un tubo de caucho.

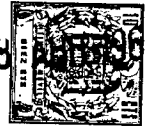
15 La mezcla para la formación de espuma consiste en un 25% en peso de una mezcla de dietilenglicol y dipropilén glicol en proporción de 3:1 (en peso) y un 75% en peso de agua destilada. Como contaminante traza para favorece la formación de espuma, se añade un 0,5% en peso de xileno (basado en la mezcla total de glicol y agua).

20

PROCEDIMIENTO:

La mezcla de glicol-agua-aromáticos se calienta hasta ebullición (105°C) y, seguidamente, se añaden 150  
25 ml de esta mezcla hirviendo a la probeta graduada provista de camisa. Seguidamente, se añade el agente antiespumante por medio de una pipeta en forma de solución al 1% en dimetil Cellosolve. La mezcla se agita y, seguidamente, se inserta en el aparato el tubo de dispersión de gas a través del cual está fluyendo un litro/minuto de nitró-  
30 geno. Se registran los volúmenes de espuma (mililitros) a

303473



intervalos de tiempo (minutos).

RESULTADOS:

5 Los datos de la Tabla I demuestran que los silo-  
xanos de esta invención son eficaces agentes antiespumantes para este sistema y que tienen una ventaja sobre los agentes antiespumantes de la referencia en que son más duraderos (es decir, su efecto dura más tiempo).

303473



TABLA I

Agente antiespumante	Concentración de agente antiespumante (ppm) <sup>XX</sup>	Volumen total (ml) (Espuma más líquido) A intervalos de tiempo (Minutos)					
		0.5	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0
Ensayo de control	-	326	316	296	286	280	270
Siloxano I	1	240	236	233	226	223	216
	2	195	195	200	200	200	200
	7	180	180	180	180	175	170
Siloxano II	1	220	220	220	220	210	210
	2	235	235	225	220	215	205
	7	180	180	180	180	180	170
Referencia I <sup>X</sup>	7	180	180	180	180	220	285

<sup>X</sup> Un agente antiespumante de silicona que puede adquirirse en el comercio.

<sup>XX</sup> Partes por millón.

303473



EJEMPLO 17

5 Este experimento muestra que los alcoholes de silicona producidos en el Ejemplo 1 anterior (designado Siloxano I) y en el Ejemplo 2 anterior (designado Siloxano II) son eficaces agentes antiespumantes en los aceites lubricantes. Para el ensayo, se utiliza como representati-  
vo de los aceites lubricantes en los cuales es necesario un agente antiespumante, el "California Lube Oil" sin mez-  
clar obtenido de la Cities Service Company.

10

APARATO:

15 Este ensayo fue realizado a la temperatura ambiente. El aparato utilizado para este ensayo consiste en (1) una probeta graduada de 1 litro y (2) un tubo de dispersión de gas con un disco fritado de porosidad media y de 30 mm de diámetro conectado mediante un tubo de caucho a un rotámetro que está conectado a una bala de nitrógeno mediante un tubo de caucho.

20

PROCEDIMIENTO:

25 Se añaden 100 ml del aceite lubricante a un matraz de 120 ml. Seguidamente, se añade por medio de una jeringa de 1,00 cc., 0,1 ml de una solución al 0,1% del agente antiespumante en dimetil Cellosolve ( $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ). El matraz se cierra herméticamente, se agita a mano y se vierte el contenido en una probeta graduada de 1 litro. El tubo de dispersión de gas a través del cual fluye nitrógeno a 1 litro/minuto, se inserta en la probeta graduada y se pone en marcha un cronómetro eléctrico. Seguidamente,  
30 se registra el volumen total (espuma más líquido)

303473



a intervalos de tiempo. Se efectuaron dos series de ensayos simultáneamente y fueron designados como Ensayo A y Ensayo B respectivamente.

RESULTADOS:

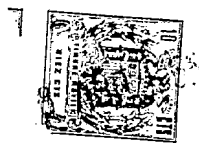
5

La Tabla II muestra que los productos de adición de éter monoalílico de trimetilolpropano y SiH fluido (Siloxano I y Siloxano II) son agentes antiespumantes eficaces para el aceite lubricante y, dentro del error experimental, son equivalentes a un agente antiespumante de silicona habitual.

10

300





### EJEMPLO 18

Este experimento demuestra que el Siloxano I (producido como se ha descrito en el Ejemplo 1) es un antiespumante eficaz para el aceite crudo. Para el ensayo se utilizó aceite crudo de Venezuela como medio de formación de espuma proponiéndose que fuera representativo de los aceites petrolíferos crudos en los cuales se emplean antiespumantes.

#### APARATO:

Este ensayo fue realizado a la temperatura ambiente. El aparato utilizado para este ensayo consistía en (1) una probeta graduada de 1 litro (2) un tubo de dispersión de gas con un disco fritado de porosidad media y de 30 mm de diámetro, conectado mediante un tubo de caucho a un rotámetro que está conectado a una botella de nitrógeno por medio de un tubo de caucho.

#### PROCEDIMIENTO: (Ensayo de formación de espuma de Bikerman normalizado):

Se añaden 100 ml de aceite crudo de Venezuela a un matraz de 100 cc. Seguidamente, se añaden 0,1 ml de una solución al 0,1% del antiespumante en dimetil Cellosolve ( $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) por medio de una jeringa de 1,00 cc. El matraz se cierra herméticamente, se agita a mano y se vierte el contenido en una probeta graduada de 1 litro. El tubo de dispersión de gas a través del cual fluye nitrógeno a 1 litro/minuto, se inserta en la probeta y se pone en marcha un cronómetro eléctrico. Seguidamente, se registran volúmenes totales a intervalos de tiempo.

30c



RESULTADOS:

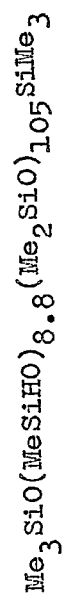
5 La Tabla III muestra que el producto de adición de éter monoalílico de trimetilol propano y SiH fluido (Siloxano I) es un antiespumante eficaz para el aceite crudo y dentro del error experimental, es equivalente a un antiespumante habitual a base de silicona (Referencia II).

303473

TABLA III

Antiespumante	Concentración de antiespumante (ppm)	Volumen total (Espuma más líquido) a intervalos de tiempo											
		Ensayo A						Ensayo B					
		0.5 <del>ml</del>	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0
Ensayo de control	-	190 <del>ml</del>	240	340	330	330	330	180	220	290	310	320	310
Referencia II	1	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Siloxano I	1	130	140	140	140	140	140	130	140	130	130	130	130
Siloxano VII <del>II</del>	1	130	140	140	150	150	150	130	140	150	150	150	150

■ Producto de reacción de 8,8 moles de éter monoalílico de trimetilol propano y 1,0 mol de



~~ml~~ Minutos

~~ml~~ Mililitros

22  
22  
22  
22





### EJEMPLO 19

La fabricación de látex de butadieno-estireno implica la separación del estireno residual desde el producto acabado. Durante esta operación de fraccionamiento es cuando tiene lugar la formación de espuma y esta formación de espuma puede ser reducida al mínimo empleando los siloxanos de esta invención (Siloxanos I a IV y VII a XIII) como antiespumantes, según se describe a continuación.

En este ensayo, el medio de formación de espuma consiste en 100 ml de un látex de butadieno y estireno en una probeta graduada de 1000 ml. Se admite gas nitrógeno a razón de 1 litro/minuto a través de un tubo de dispersión de gas de porosidad media.

Todos los siloxanos fueron añadidos como soluciones al 10% en percloroetileno. Todos los antiespumantes fueron ensayados en proporciones de 100 partes por millón. La Tabla IV muestra que los siloxanos de esta invención se comportan bien como antiespumantes en este ensayo. Además, estos siloxanos no originan la coagulación indeseable del látex.

El látex utilizado estaba compuesto de aproximadamente un 50% en peso de agua y, dispersado en ella, aproximadamente un 50% en peso de un copolímero de butadieno y estireno.

303473

TABLA IV

Antiespumante	Producto de reacción de Eter Siloxano (2)	Concentración de antiespumante (ppm)	Volumen total (Esruma más líquido) a intervalos de tiempo (ml) (3)																
			Ensayo A					Ensayo B											
			0.5 <sup>M</sup>	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0
Ensayo de control <sup>PM</sup>	---	---	480	510	710	650	0.F	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ensayo de control	---	---	525	690	formación de espuma intensa y errática	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Referencia III(4)	---	---	273	317	457	557	727	833	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Siloxano XIII	.05 MATMP	.01 MD <sub>11</sub> D' <sub>4.4</sub> <sup>M</sup>	100	320	470	430	450	510	280	340	400	390	420	500	---	---	---	---	---
Siloxano IV	.36 DATMP	.004 MD' <sub>8.8</sub> D <sub>10.5</sub> <sup>M</sup>	100	320	400	510	620	730	340	430	640	680	830	990	---	---	---	---	---
Siloxano VII	.11 MATMP	.01 MD' <sub>8.8</sub> D <sub>10.5</sub> <sup>M</sup>	100	270	340	440	620	700	340	410	530	590	760	900	---	---	---	---	---
Siloxano VIII	.12 MATMP	.02 MD' <sub>51</sub> D' <sub>4.4</sub> <sup>M</sup>	100	240	260	340	540	580	250	270	340	410	500	510	---	---	---	---	---
Siloxano IX	.05 DATMP	.08 (MD' <sub>4.8</sub> D' <sub>4.8</sub> ) <sup>M</sup>	100	370	390	580	660	830	360	430	610	710	760	870	---	---	---	---	---
Siloxano X	.11 MATMP	.09 MD <sub>6</sub> <sup>M</sup>	100	200	250	370	430	440	230	280	380	430	510	580	---	---	---	---	---
Siloxano XI	1.0 DATMP	2(MD <sub>3</sub> M')	100	290	370	520	590	800	320	400	520	590	700	820	---	---	---	---	---
Siloxano XII	1.0 DATMP	2(MM')	100	310	410	620	750	990	350	470	730	980	730	940	---	---	---	---	---
Siloxano III	DATMP	MD <sub>8.5</sub> D' <sub>3.5</sub> <sup>M</sup>	100	300	360	500	510	630	290	350	480	520	670	810	---	---	---	---	---
Siloxano II	MATMP	MD <sub>21</sub> D' <sub>3.5</sub> <sup>M</sup>	100	260	320	504	500	875	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Siloxano I	MATMP	MD <sub>8.5</sub> D <sub>3.5</sub> <sup>M</sup>	100	330	390	610	800	10004	380	460	640	760	10004	0.F.	---	---	---	---	---

<sup>M</sup> Minutos

mm Añadido 0,1% en volumen de Perclene

(1) MATMP significa el éter monoalílico del trimetilol propano y DATMP significa el éter dialílico de trimetilol propano

(2) M representa el grupo trimetilsiloxi (Me<sub>3</sub>SiO<sub>0.5</sub>), D representa el grupo dimetilsiloxi (Me<sub>2</sub>SiO), D' representa el grupo metilhidrogenosiloxi (MeSiHO) y M' significa el grupo dimetilhidrogenosiloxi (Me<sub>2</sub>SiHO<sub>0.5</sub>).

Los números delante de los símbolos (por ejemplo, delante de MATMP) significan moles de los reaccionantes representados por los símbolos

(3) 0.F. significa que la espuma rebosó fuera de la probeta

(4) Un antiespumante que puede adquirirse en el comercio.



Los Ejemplos 20 y 21 ilustran el uso de los siloxanos de esta invención como estabilizadores de espuma en la producción de esponjas de uretano.

EJEMPLO 20

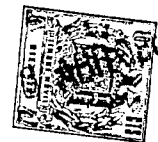
5

Se produjo una esponja de uretano rígida a partir de los siguientes materiales, empleando un proceso de cuasi-prepolímero:

	<u>Material</u>	<u>Gramos</u>
10	Un poliéter producido a partir de óxido de propileno empleando una mezcla de 95% en peso de sorbita y 5% en peso de agua como iniciador, con un índice de hidroxilo de 490	157,5
	Triclorofluorometano	79,1
	Siloxano I	2,34
15	Dilaurato de dibutil estaño	1,1
	Un cuasi-prepolímero con un 30% en peso de grupos isocianato libres, producido por reacción de un exceso de diisocianato de toluileno y el poliéter arriba mencionado	210,0

Se siguió el siguiente procedimiento para producir la esponja. El poliéter fue colocado en un vaso de 1000 mililitros. El catalizador de dilaurato de dibutil estaño y el estabilizador de espuma Siloxano I fueron colocados en un vaso de 50 mililitros. El catalizador y el estabilizador de espuma fueron arrastrados por lavado desde el vaso de 50 ml al vaso de 1000 ml con una parte del agente de hinchamiento triclorofluorometano. A continuación, se añadió el resto del agente de hinchamiento al vaso de 1000 mililitros. La mezcla así formada en el vaso de 1000 mililitros fue mantenida a 25°C y el cuasi-prepolímero que estaba a una temperatura de 30°C, se añadió rápidamente a ésta

30



mientras se agitaba la mezcla con un agitador que giraba a 3000 revoluciones por minuto. La formulación de esponja así producida fue introducida en un molde de acero. Este molde consistía en una sección horizontal y una sección vertical unidas en un ángulo de 90°, con una sección transversal en forma de "L". Este molde fue diseñado para producir productos moldeados consistentes en dos secciones, una vertical y una horizontal, unidas en ángulo recto entre sí de tal manera que tuvieran una sección transversal vertical en forma de "L". El molde fue forrado con papel de aluminio y fue mantenido a 49°C durante la adición de la formulación de esponja. La formulación de esponja se dejó permanecer en el molde durante 30 minutos a la temperatura ambiente, y, seguidamente, el producto moldeado de esponja rígida así producido fue cuidadosamente retirado del molde. La altura de la sección vertical del producto así producido indicaba que la formulación de esponja había llenado el 69,9 por ciento de la sección vertical del molde. En el producto moldeado había 60 células por 25,4 mm y tenía una densidad de 28,7 gramos/cm<sup>3</sup>. Después de envejecimiento en frío, las secciones vertical y horizontal del producto moldeado experimentaron una desviación angular de 5,8° desde el ángulo recto original definido por las secciones. La esponja estaba exenta de cavidades grandes y las células eran de una uniformidad excelente.

Quando se siguió el procedimiento arriba indicado, omitiendo el uso del Siloxano I, el grado de llenado del molde fue extremadamente bajo, la estabilidad dimensional de los productos moldeados así producidos era muy



escasa, y las células eran gruesas e irregulares y tenían cavidades grandes ocasionales.

EJEMPLO 21

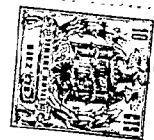
5 Se produjo una serie de esponjas flexibles empleando los siloxanos de esta invención como estabilizadores de la espuma. Se emplearon los siguientes materiales para producir estas esponjas flexibles siguiendo un procedimiento "directo" o procedimiento de una sola etapa.

10	Material	Gramos por 100 gramos de poliéter	Gramos
	Poliéter producido a partir de óxido de propileno empleando glicerina como iniciador, con un índice de hidroxilo de 56	100,0	350,0
15	Agua destilada	4,0	14,0
	N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina	0,1	0,35
	N-etilmorfolina	0,2	0,7
	Siloxano	Véase Tabla V	
	Octoato estannoso	0,3	1,05
20	Diisocianato de tolueno	50,0	174,5

25 Para producir las esponjas se siguió el procedimiento siguiente. El poliéter fue colocado en un vaso de 1 litro y el siloxano fue añadido a éste. El agua, como agente de hinchamiento, el catalizador de octoato estannoso, el catalizador de N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina y el catalizador N-etilmorfolina, fueron mezclados en un pequeño vaso y la mezcla así formada fue añadida al vaso de 1 litro. La mezcla fue agitada durante 8 segundos

30 por un agitador que giraba a 3000 revoluciones por minuto.

3. 4. 73



La agitación fue continuada mientras se añadía el diisocianato de toluileno, y la agitación de la formulación de esponja así producida fue continuada durante otros 7 segundos. La formulación de esponja fue vertida en una caja de cartón forrada de papel (305 mm de longitud x 305 mm de anchura x 203 mm de altura), se dejó subir y, seguidamente, se curó por calentamiento durante 15 minutos a 130°C. Las propiedades de la esponja flexible así producida se indican en la Tabla V. Estas propiedades se comparan favorablemente con las de las esponjas producidas empleando estabilizadores de espuma a base de silicona disponibles comercialmente, en lugar de los siloxanos de esta invención. Cuando no se utilizó estabilizador de espuma, la espuma se desplomó.

TABLA V

Propiedades de las esponjas producidas empleando los siloxanos de esta invención como estabilizadores de la espuma.

Siloxano	Subida de la espuma (mm)	Aplazamiento de la espuma		Células por mm	Uniformidad de las células	Gramos de siloxano por 100 gramos de poliéter
		Parte superior	Parte inferior			
I $\boxtimes$	221,0	nada	nada	1,4 - 1,6	corriente	0,75
	203,2	nada	nada	0,98 - 1,2	corriente	0,30
	213,4	nada	nada	0,98 - 1,2	corriente	0,23
II $\boxtimes\boxtimes$	185,4	nada	nada	1,4 - 1,6	buena	1,2
	193,0	nada	nada	0,4 - 0,6	buena	0,3
XIV #	208,3	nada	nada	1,6 - 1,8	corriente a buena	1,2
III	223,5	nada	nada	1,6 - 1,8	buena	1,2

$\boxtimes$  Se produjeron tres espumas con este siloxano, cada una con una concentración diferente de siloxano, tal como se indica

$\boxtimes\boxtimes$  Se produjeron dos espumas con este siloxano, cada una con una concentración diferente de siloxano, como se indica

# Producido como se describe en el Ejemplo 11.



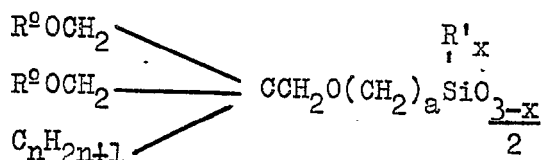
3473

8 APR 1965

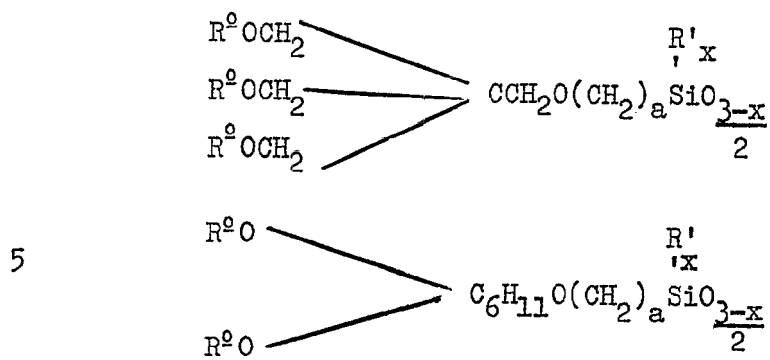
5 Como se ha mencionado arriba, esta invención  
 proporciona mezclas que contienen un siloxano de esta in-  
 vención y uno o más, pero no la totalidad, de los ingre-  
 dientes restantes necesarios para producir una esponja de  
 poliuretano. Tales mezclas pueden contener una cantidad  
 principal de un poliéter (poliol) y una cantidad menor  
 del siloxano o cantidades menores tanto del siloxano como  
 de un catalizador para la reacción del poliéter con el  
 isocianato. Otras mezclas pueden contener de 10 a 90% en  
 10 peso de siloxano y de 10 a 90% en peso de un catalizador  
 para la reacción del éter y el isocianato. Estas diversas  
 mezclas son estables y pueden ser almacenadas durante pe-  
 ríodos prolongados. Cuando se desea una esponja, se pue-  
 den añadir los ingredientes restantes, produciéndose una  
 15 esponja por los métodos habituales.

Los derivados útiles de los siloxanos de esta  
 invención incluyen, también, siloxanos en los que un gru-  
 po hidroxilo de los siloxanos de esta invención ha sido  
 reemplazado con un grupo aciloxi derivado de un ácido mo-  
 20 nocarboxílico. Tales aciloxi siloxanos pueden contener, tam-  
 bién, grupos  $-SO_3NH_4$  formados por reacción de otros grupos  
 hidroxilo de los siloxanos de esta invención con ácido sul-  
 fámico. Tales siloxanos que contienen aciloxi incluyen  
 los que están representados por las fórmulas

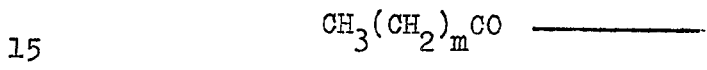
25



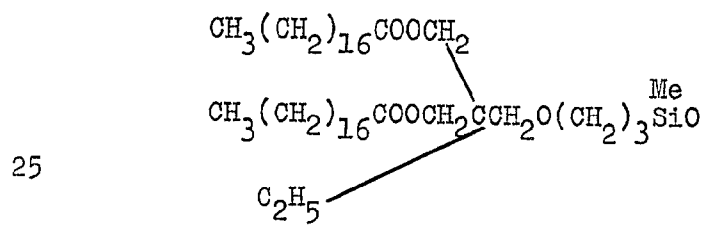
303473



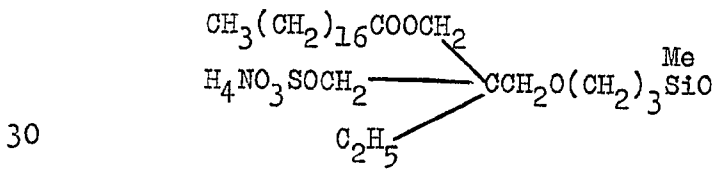
10 en las que por lo menos un grupo representado por R<sup>o</sup> en cada fórmula es un grupo acilo, y los restantes grupos representados por R<sup>o</sup> son grupos acilo, grupos -SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> o átomos de hidrógeno, y los símbolos restantes tienen los significados definidos arriba. Tales grupos acilo tienen la fórmula:



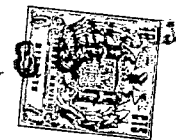
20 en la cual m tiene un valor de 0 a 30. Cuando el grupo acilo deriva de un ácido monocarboxílico de peso molecular elevado (por ejemplo, ácido laurico, ácido palmítico o ácido esteárico) los aciloxisiloxanos son utilizables como ceras. Son típicos de tales ceras a base de siloxano las que tienen la unidad:



y los que tienen la unidad



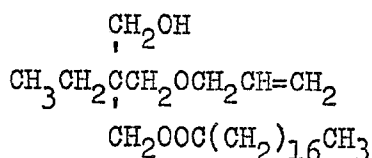
303473



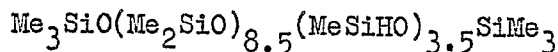
Estos siloxanos que contienen aciloxi se preparan fácilmente empleando éteres alquenílicos que contienen grupos aciloxi como reaccionantes con hidrosiloxanos de la reacción de adición arriba descrita. Alternativamente, estos aciloxisiloxanos pueden ser producidos por esterificación de los siloxanos de esta invención con ácidos monocarboxílicos o sus derivados, por procedimientos de esterificación. Los aciloxisiloxanos en los que un grupo representado por R<sup>o</sup> es un grupo -SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>, se producen fácilmente haciendo reaccionar aciloxisiloxanos en los que un grupo representado por R<sup>o</sup> es hidrógeno, con ácido sulfámico. El Ejemplo 22 ilustra las producciones de tales aciloxisiloxanos.

EJEMPLO 22

Se formó una mezcla que contenía 172,5 gramos de un éter alquenílico que tenía la fórmula



y 500 cc. de tolueno. A esta mezcla se añadieron 40 partes en peso de platino por millón de partes en peso de los reaccionantes. El platino fue añadido en forma de ácido cloroplatínico. A lo largo de un período de 15 minutos, se añadieron a la mezcla 77,5 gramos de un siloxano que tenía la fórmula media

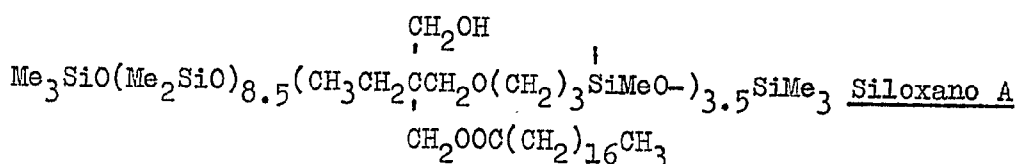


La mezcla fue calentada a reflujo y mantenida a reflujo

303473



durante la adición de siloxano. El producto de reacción así formado fue rociado para eliminar materiales volátiles por calentamiento a 130°C durante una hora, mientras se hacía burbujear nitrógeno a través del producto de reacción a una velocidad de tres litros por minuto. Así se produjo un siloxano que tenía la fórmula

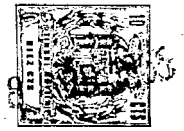


El grupo CH<sub>2</sub>OH del Siloxano A es fácilmente convertido en un grupo CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub> haciendo reaccionar el siloxano A con ácido sulfámico empleando condiciones de reacción normales (por ejemplo como las descritas en el Ejemplo 13 arriba).

Se formó una cera mezclando 10 gramos de siloxano A con los ingredientes siguientes:

Un dimetilpolisiloxano bloqueado en los extremos por trimetilsiloxí, con una viscosidad de 350 centistokes a 25°C	10 gramos
Cera de Carnauba Nº 1	5 gramos
Petrolite P25 (una cera de petróleo que puede adquirirse en el comercio)	5 gramos
Superfloss (polvo de sílice)	2 gramos
Snow Floss (Tierra de diatomeas refinada)	6 gramos
Trementina	3 gramos
Esencias minerales	69 gramos

La cera se formó mezclando previamente todos los ingredientes (distintos de la arcilla y de la sílice) y calentando la mezcla previa así formada a 93,3°C para fundir las ceras. Seguidamente, se añadieron la arcilla y la sílice



ce y se continuó el calentamiento a 93,3°C durante otros 5 a 10 minutos. La cera así formada fue aplicada con gasa a un panel metálico recubierto con una pintura acrílica. La facilidad de aplicación, el brillo, la duración y la resistencia al agua del recubrimiento de cera así producido, fueron comparadas favorablemente con las propiedades de los recubrimientos producidos con ceras asequibles comercialmente.

Los siloxanos de esta invención no están limitados a los siloxanos arriba descritos producidos haciendo reaccionar hidrosiloxanos y éteres alquénílicos de alcoholes monoméricos (tales como los éteres alquénílicos de trimetilolpropano, pentaeritrita y hexanotriol). Así, los siloxanos de esta invención incluyen también productos de adición producidos por reacción de hidrosiloxanos y éteres alquénílicos de alcoholes poliméricos. Los éteres alquénílicos de alcoholes poliméricos adecuados incluyen los producidos haciendo reaccionar trimetilolpropano, pentaeritrita o hexanotriol y óxidos de alcoholeno (por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno) mediante procedimientos habituales en los que el trimetilolpropano, la pentaeritrita o el hexanotriol funcionan como iniciadores. Los siloxanos de esta invención producidos a partir de los hidrosiloxanos y éteres alquénílicos de los alcoholes poliméricos son utilizables generalmente en los mismos campos que los siloxanos arriba descritos producidos a partir de los hidrosiloxanos y de los éteres alquénílicos de alcoholes monoméricos.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 27 de Agosto



de 1.963, bajo el número 304.988, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

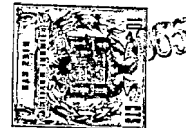
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para la preparación de los hidroxihidrocarbiloalcoholossiloxanos en los cuales (1) el sustituyente en el grupo hidroxihidrocarbiloxi es un grupo hidroxilo o alquenoil oxo, (2) el grupo alcoholilo contiene al menos dos grupos de carbono sucesivos que enlazan el grupo hidroxihidrocarbiloxi a silíceo, uno de cuyos átomos de carbono está directamente unido a silicio, (3) al menos dos átomos de silíceo están enlazados por un átomo de oxígeno y (4) cualesquiera valencias remanentes de silicio enlazan el átomo del silíceo a un grupo hidrocarburo monovalente o a un átomo de hidrógeno, que comprende hacer reaccionar el correspondiente siloxano que contiene hidrógeno silánico con el correspondiente éter de alquenoil en presencia de un catalizador de platino.

2.- Un método según el punto 1, en el cual el catalizador tiene la forma de un compuesto de platino.

3.- Un método según el punto 2, en el cual el catalizador es ácido cloroplatínico.



4.- Un método según el punto 3, en el cual el ácido cloroplatínico está disuelto en tetrahidrofurano, etanol, butanol o una mezcla de etanol y éter dimetílico de etilenglicol.

5                    5.- Un método según el punto 1, en el cual el catalizador tiene la forma de platino elemental.

6.- Un método según el punto 5, en el cual el platino elemental está soportado sobre carbón o alúmina gamma.

10                   7.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual el catalizador está presente en una cantidad de 10 a 20 partes por millón de partes en peso de los reaccionantes.

15                   8.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 7, en el cual se emplea una temperatura de 80 a 200°C.

9.- Un método según el punto 8, en el cual se emplea una temperatura de 80 a 130°C.

20                   10.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 9, en el cual la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico líquido en el cual son mutuamente solubles los reaccionantes.

11.- Un método según el punto 10, en el cual el disolvente es un alcohol, un hidrocarburo aromático o un éter.

25                   12.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 11, en el cual se emplea un exceso estequiométrico del éter de alqueniolo.

30                   13.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 12, en el cual el siloxano se añade por incrementos al éter de alqueniolo.



14.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 13, en el cual el éter de alquenilo es éter trimetilolpropano monoalílico, éter trimetilolpropano dialílico, éter pentaeritrita dialílico, éter pentaeritrita trialílico, éter 1,2,6-hexanotriol monoalílico, éter 1,2,6-hexanotriol dialílico, 2-binil-4-hidroxibutildioxolano.

15.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 14 en el cual el siloxano que contiene hidrógeno silánico es  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{8,5}(\text{MeHSiO})_{3,5}\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Me}_3(\text{Me}_2\text{SiO})_{2,1}(\text{MeHSiO})_{3,5}\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{105}(\text{MeHSiO})_{8,8}\text{SiMe}_3$ , o heptametiltrisiloxano.

16.- Un método según los puntos 3 ó 4, en el cual cualesquiera compuestos ácidos producidos como subproductos son neutralizados con un compuesto básico antes de aislar el siloxano de la mezcla de reacción.

17.- Un método según el punto 30 en el que el compuesto básico es bicarbonato sódico.

18.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 17, en el cual el siloxano se aísla separando la mezcla de reacción haciendo pasar un gas inerte a través de la mezcla de reacción citada que es mantenida a temperatura elevada para volatilizar cualesquiera materiales de partida volátiles que no hayan reaccionado, filtrando el catalizador insoluble y cualquier subproducto insoluble y, bien destilando fraccionadamente un producto de siloxano relativamente volátil, bien decantando o separando de otro modo un siloxano o solución siloxanodisolvente que es inmisible con los reaccionantes.

19.- Un procedimiento para producir una esponja de poliuretano, que comprende hacer reaccionar y formar



una mezcla que comprende una cantidad principal de (1) un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos grupos hidroxilalcohólicos y (2) un isocianato orgánico que contiene por lo menos dos grupos isocianato, (3) una cantidad catalítica de un catalizador para la reacción de dicho compuesto orgánico y de dicho isocianatoorgánico para producir un poliuretano, (4) una cantidad secundaria de un agente hinchador y (5) un estabilizador de esponja de siloxano para la esponja de poliuretano, siendo dicho estabilizador de la esponja de siloxano un hidroxihidrocarbiloalcohilosiloxano sustituido según el punto primero.

20.- Un procedimiento para producir una esponja de poliuretano según el punto 19, en el cual el estabilizador de la esponja de siloxano está presente en una cantidad de 0,1 partes en peso a 10 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla.

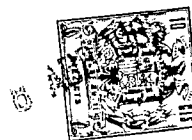
21.- Un procedimiento para producir una esponja de poliuretano según los puntos 19 ó 20, en el cual, como estabilizador de la esponja de siloxano, se usa un siloxano según cualquiera de los puntos 2 a 14.

22.- Un procedimiento para producir una esponja de poliuretano según cualquiera de los puntos 19 a 21, en el cual el catalizador es una amina o un compuesto metálico inorgánico u orgánico.

23.- Un procedimiento según el punto 22, en el cual el catalizador es un compuesto de organoestaño y/o una amina terciaria.

24.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 23, en el cual (1) es un óxido de polialcoholeno que contiene al menos dos grupos hidroxilalcohólicos.

300413



25.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 24 en el cual (2) es diisocianato de tolueno.

5 26.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 25, en el cual el catalizador es dilaurato de dibutylestano octoato estannoso, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina y/o N-etilmorfolina.

10 27.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 26, en el cual el agente hinchador es agua o triclorofluorometano.

28.- Un procedimiento según el punto 27 en el cual se emplea de 0,5 a 5% en peso de agua referida al peso total de la formulación.

15 29.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 28, en el cual se emplea de 0,001 a 5% del catalizador referido al peso total de la formulación.

20 30.- Mejoras introducidas en la fabricación de mezclas adecuadas para su empleo en la producción de esponjas de poliuretano, caracterizadas porque dichas mezclas consisten en: A. una mezcla de (1) una cantidad principal de un isocianato orgánico que contiene por lo menos dos grupos isocianato y (2) una cantidad secundaria de estabilizador de la esponja de siloxano según se define en cualquiera de los puntos 1 a 14; B. una mezcla de (1) una cantidad principal de un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxialcohólicos y (2) una cantidad secundaria de estabilizador de la esponja de siloxano según se define en cualquiera de los puntos 1 a 14; ó C. una mezcla de (1) de 10 a 90% en peso de al menos un catalizador para la reacción de un isocianato que contiene al menos dos

25

30

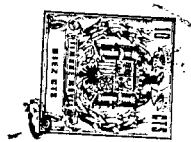


grupos isocianatos y un poliéter que contiene al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos para producir una esponja de poliuretano y (2) de 10 a 90% en peso de un estabilizador de esponja de siloxano según se define en cualquiera de los puntos 1 a 14.

31.- Mejoras introducidas en la fabricación de mezclas caracterizadas porque las mismas comprenden una mezcla de una cantidad principal de B del punto 30 y una cantidad secundaria de al menos un catalizador para la reacción de un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos grupos hidroxilo alcohólicos y un isocianato orgánico que contiene al menos dos grupos isocianato para producir un poliuretano.

32.- Un procedimiento para reducir la tendencia a la espumación de un líquido que es una solución acuosa de alcoholenglicol, una red compuesta de agua en la cual está dispersada al menos una olefina hidrocarbonada polimerizada, un aceite lubricante hidrocarbonado o un disolvente hidrocarbonado, comprendiendo dicho procedimiento mezclar dicho líquido con desde 0,5 a 50.000 partes en peso de un siloxano según se define en el punto 1 que es solo parcialmente soluble en el líquido, refiriéndose dichas partes en peso a un millón de partes en peso del líquido.

33.- Mejoras introducidas en la fabricación de mezclas, caracterizadas porque las mismas comprenden (1) un líquido que es una solución acuosa de alcoholenglicol, una red compuesta de agua en la cual está dispersada por lo menos una olefina hidrocarbonada polimerizada, un aceite lubricante hidrocarbonado o un disolvente hidrocarbonado



do y (2) de 0,5 a 50.000 partes en peso de un siloxano se  
gún se define en el punto 1 que es sólo parcialmente solu  
ble en el líquido, refiriéndose dichas partes en peso a  
un millón de partes en peso del líquido.

5                   34.- Un método para la preparación de hidroxih  
drocarbiloalcohol siloxanos sustituidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an  
tecede y para los fines que se han especificado.

10                   Esta Memoria consta de setenta y nueve hojas es  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 ABR 1965

P. A.

Alberto de Estrada  
Por Poder.

303473