



P.- 33.219

S-6231-H

331,942

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 5 de octubre de 1.956 con el número 331.942

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA ESPUMA DE POLIESTER-URETANO FLEXIBLE".

-----

Este invento se refiere a espumas flexibles de poliester uretano, y mas particularmente, a la utilización de determinados agentes tensioactivos sulfónicos y organosilícicos en la producción de dichas espumas.

5 Las espumas flexibles de poliester uretano son producidas convencionalmente haciendo reaccionar un poliester que contiene grupos hidroxilo y poliisocianatos en presencia de agentes de expansión, catalizadores amínicos y agentes tensioactivos orgánicos (por ejemplo amidas y sulfatos de esteros). Los agentes tensioactivos son denominados

10

23 NOV 1954



"emulsificadores" y sirven para estabilizar la espuma. Mediante dichos procedimientos es difícil producir espumas de densidad relativamente baja (por ejemplo espumas que tienen densidades menores de aproximadamente 32 g/l) o espumas de alta densidad (por ejemplo espumas que tienen densidades mayores de aproximadamente 64 g/l) que posean estructura celular uniforme y fina. Además, es difícil producir espumas de alta densidad sin una contracción indeseable de la espuma. Estas dificultades para producir espumas de alta y baja densidad parecen ser atribuibles, al menos en parte, a los emulsificadores empleados.

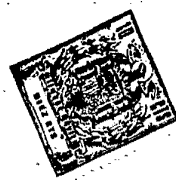
Dificultades adicionales aparecidas en la producción de espumas flexibles de poliéster uretano por medios convencionales se derivan del hecho de que las espumas son muy sensibles a los esfuerzos durante la producción. Como resultado, si las espumas son sometidas accidentalmente a esfuerzos (por ejemplo al ser sacudidas mientras están en las cintas transportadoras usualmente utilizadas para transportar los trozos o "bollos" de espuma durante la producción), aparecen hendiduras en la espuma, especialmente por los lados del trozo.

En la extensión en que las anteriores dificultades para producir espumas flexibles de poliéster uretano son atribuibles a los agentes tensioactivos orgánicos (emulsificadores) empleados, podría parecer que al menos algunas de las dificultades podrían ser vencidas sustituyendo los agentes tensioactivos orgánicos por copolímeros en bloque de siloxano-oxiclohexileno. Dicha sustitución podría parecer factible ya que estos copolímeros en bloque han sido utilizados como estabilizadores de la espuma con



resultados satisfactorios en la producción de otros tipos de espumas de uretano (por ejemplo en la producción de espumas de poliéster uretano y determinadas espumas rígidas de poliéster uretano). Sin embargo, en lo que se conoce, la simple sustitución de agentes tensioactivos orgánicos por diversos copolímeros de siloxano-oxialcoholeno en mezclas de reacción convencionales utilizadas para producir espumas flexibles de poliéster uretano no ha sido particularmente satisfactoria y no se han producido de esta manera espumas mejoradas (por ejemplo las espumas tienen altas grandes deformaciones permanentes por compresión).

Este invento está basado, en parte, en el descubrimiento de que se pueden vencer las dificultades antes descritas para producir espumas flexibles de poliéster uretano empleando, en combinación, determinados compuestos sulfónicos (es decir ácidos sulfónicos o sales de ácidos sulfónicos) y determinados copolímeros en bloque de siloxano-polioxialcoholeno como agentes tensioactivos durante la producción de la espuma. Más particularmente, este invento crea un procedimiento para producir una espuma flexible de poliéster uretano, comprendiendo dicho procedimiento esponjar y hacer reaccionar, en una única operación, una mezcla de reacción de: (I) una resina de poliéster que tiene un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula y que tiene un índice de hidroxilo entre 45 y 150; (II) un poliisocianato, estando presentes en la mezcla dicho poliéster y dicho poliisocianato, tomados conjuntamente, en una cantidad principal y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano; (III) un agente de expansión en una cantidad secundaria suficiente para esponjar



la mezcla de reacción; (IV) una cantidad catalítica de un catalizador para la producción del uretano a partir del poliester y del poliisocianato; (V) una cantidad secundaria de un agente tensioactivo sulfónico que es un compuesto líquido orgánico insoluble en agua que tiene al menos 18 átomos de carbono y al menos un grupo de ácido sulfónico unido a carbono, representado por la fórmula:



o al menos un grupo de sal de amonio, de metal alcalino o de metal alcalino térreo derivado de dicho grupo de ácido sulfónico; y (VI) una cantidad secundaria de un agente tensioactivo de copolímero en bloque de siloxano-polioxialcoholeno que tiene un peso molecular entre 600 y 17.000, un contenido en siloxano entre 14 y 40% en peso basado sobre el peso del copolímero y un contenido en oxietileno de al menos 75% en peso basado sobre la cantidad total de grupos oxialcoholeno en el copolímero.

Los agentes tensioactivos sulfónicos empleados en este invento son compuestos orgánicos líquidos insolubles en agua que tienen al menos 18 átomos de carbono y al menos un grupo de ácido sulfónico unido a carbono representado por la fórmula:



o al menos un grupo de sal de amonio, de metal alcalino o de metal alcalino térreo derivado de dicho grupo de ácido sulfónico. Los grupos de ácido sulfónico o derivados de sal de los mismos pueden ser sustituyentes sobre uno cualquiera de entre una amplia variedad de compuestos orgánicos fundamentales o de "espinas dorsales" con tal que dichos compuestos tengan al menos 18 átomos de carbono y sean lí-



quidos insolubles en agua. Preferiblemente, dichos grupos son sustituyentes sobre hidrocarburos (o sobre una mezcla de hidrocarburos), esteres de ácidos grasos o hidrocarburos que tienen sustituyentes de poli(óxido de alcoholeno).

5 Los agentes tensioactivos sulfónicos pueden tener viscosidades hasta de aproximadamente 1400 SSU a 98,9°C o superiores. Además de los grupos de ácido sulfónico o de los derivados de sal del mismo, los agentes tensioactivos sulfónicos no contienen preferiblemente elementos distintos

10 del carbono, hidrógeno y, opcionalmente, oxígeno, y cualquiera de dichos oxígenos, está preferiblemente presente en un enlace eter o en un grupo ester de ácido carboxílico. El grupo de ácido sulfónico o derivado de sal del mismo aumenta ligeramente la solubilidad en agua del líquido orgánico matriz u original. Sin embargo, tanto los líquidos

15 orgánicos originales como sus derivados tensioactivos sulfónicos son sustancialmente insolubles en agua (es decir el agente tensioactivo es soluble en la extensión de no mas de 1,0 partes en peso o preferiblemente de no mas de

20 0,5 partes en peso por cada 100 partes en peso de agua). Estos agentes tensioactivos son preferiblemente fácilmente emulsificables en agua. Agentes tensioactivos sulfónicos apropiados incluyen "Witeco Formez 77-86" y "Emcol H-77".

Agentes tensioactivos sulfónicos particularmente preferidos son materiales líquidos insolubles en agua que tienen la fórmula:

25



en que R<sup>o</sup> es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene al menos 13 átomos de carbono, H es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en los cationes hidrogeno,

30



5  $NR^OQ$ , metal alcalino y metal alcalino térreo,  $R^{OO}$  es hidrógeno o un grupo hidrocargado monovalente, y  $n$  es la valencia del catión representado por  $K$ . Los agentes tensioactivos sulfónicos representados por la fórmula (1a) incluyen ácidos hidrocarbilsulfónicos y las sales de amonio, de amonio cuaternario, de metal alcalino y de metal alcalino térreo de los mismos. Ilustrativos de los grupos representados por  $R^O$  en la fórmula (1a) son los grupos alcoholo los grupos arilo, los grupos antracilo, los grupos alcoholarilo (por ejemplo los grupos dodecilfenilo) y los grupos aralcoholo. Ilustrativos de los cationes representados por  $M$  en la fórmula (1a) son los cationes hidrógeno,  $NH_4^+$ ,  $NH_3^+$ ,  $Me$ ,  $NH_2(C_2H_5)_2$ ,  $NH(C_4H_9)_3$ ,  $NMe_4^+$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  y  $Sr$ . Agentes tensioactivos sulfónicos apropiados incluye compuestos aislados y también mezclas complejas tal como se producen sulfonando aceites hidrocarbonados (por ejemplo aceites de petróleo). Agentes tensioactivos del último tipo están descritos en "Bryton Sulfonates", 1962, Bryton Chemical Company, 50-BR4-762.

20 Tal como se indica anteriormente, los copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholo empleados como agentes tensioactivos en este invento están caracterizados por determinados pesos moleculares, contenidos en siloxano y contenidos en oxietileno. Con tal que los copolímeros se acomoden a estas limitaciones, pueden tener una cualquiera entre una amplia variedad de estructura y sustituyentes y pueden ser eficaces aun en este invento. De acuerdo con esta calificación, una descripción mas detallada de algunas de las diversas clases de copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholo utiles, se presenta seguidamente.



Incluidos entre los copolímeros de siloxano-oxial-  
cohileno que son útiles en este invento, están los copolí-  
meros que tienen porciones (o "bloques") de siloxano com-  
puestas de grupos siloxano, que están representados por  
la fórmula:



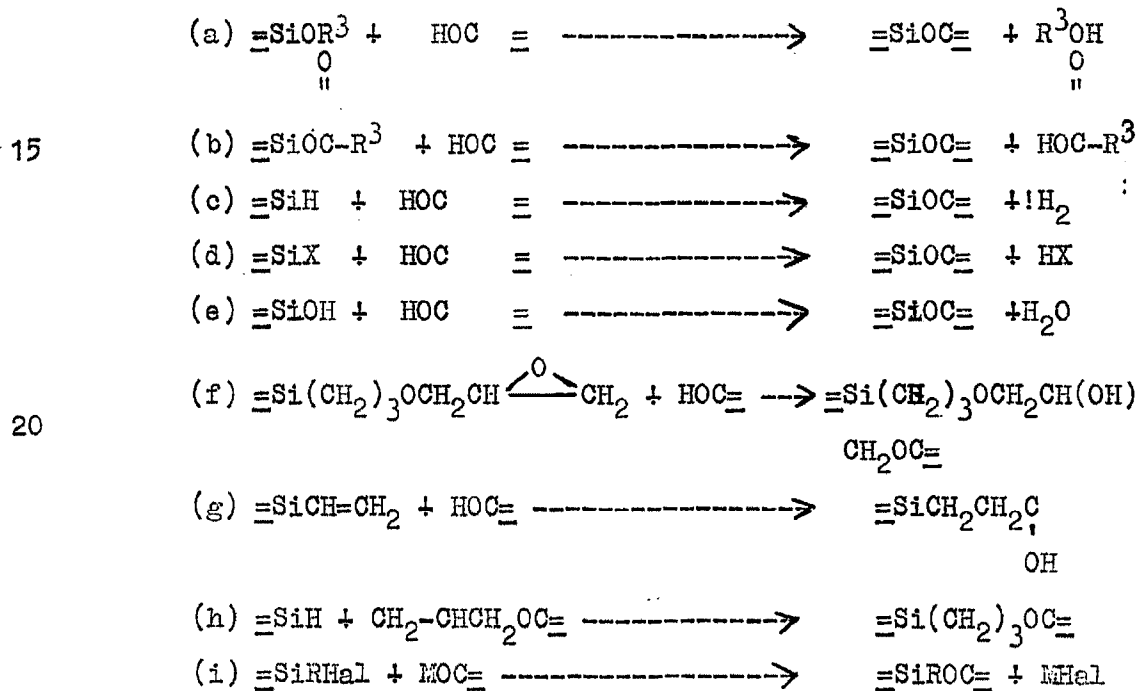
en la que R es un grupo hidrocarbonado monovalente o un gru-  
po orgánico divalente y b tiene un valor entre 1 y 3 inclu-  
sive. Cada grupo orgánico divalente representado por R en-  
laza una porción de siloxano del copolímero con una por-  
ción de oxialcohileno del copolímero. Los grupos represen-  
tados por R pueden ser iguales o diferentes en cualquier  
grupo siloxano dado o en toda la porción o bloque de silo-  
xano del copolímero, y el valor de b en los diversos gru-  
pos siloxano de la porción de siloxano del copolímero pue-  
de ser igual o diferente. Cada porción de siloxano del co-  
polímero contiene al menos un grupo representado por la  
fórmula (1) en que al menos un grupo representado por R  
es un grupo orgánico divalente.

Ilustrativos de los grupos hidrocarbonados mono-  
valentes que están representados por R en la fórmula (1)  
son los grupos alcohilo (por ejemplo los grupos metilo,  
etilo, isopropilo, octilo y dodecilo), los grupos alqueni-  
lo (por ejemplo el grupo vinilo y el grupo alilo), los gru-  
pos cicloalqueniilo (por ejemplo el grupo ciclohexeniilo);  
los grupos arilo (por ejemplo los grupos fenilo y naftilo);  
los grupos aralcohilo (por ejemplo los grupos bencilo y  
feniletilo); los grupos alcohilarilo (por ejemplo los gru-  
pos tolilo y n-hexilfenilo), y los grupos cicloalcohilo

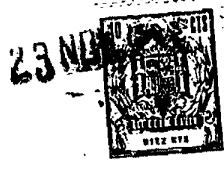


(por ejemplo el grupo ciclohexilo). Si se desea, dichos grupos pueden contener sustituyentes tales como halógenos y similares.

La estructura del grupo orgánico divalente representado por R en la fórmula (1) depende del tipo de reacción implicada para producir el copolímero de siloxano-oxialcoholeno. Dichos copolímeros pueden ser producidos por una cualquiera entre un cierto número de reacciones dando lugar de esta manera a una variedad de grupos orgánicos divalentes que enlazan la porción de siloxano a la porción de oxialcoholeno del copolímero. Características de dichas reacciones son las siguientes:

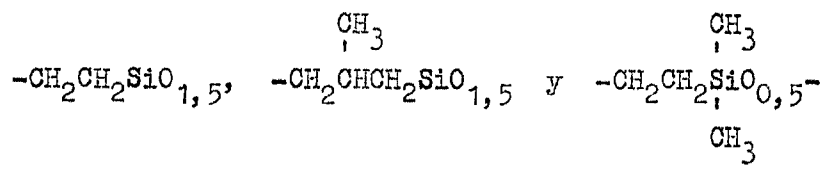


En las anteriores ecuaciones (a) a (i), R<sup>3</sup> representa un grupo alcoholilo o arilo monovalente, X representa un átomo de halógeno o un grupo amino, tal como NH<sub>2</sub>, NHR<sup>2</sup> y NR<sub>2</sub><sup>2</sup> en que R<sup>2</sup> es un radical hidrocarbonado monovalente, Hal representa un halógeno, es decir bromo, cloro, fluor



o yodo, M es un metal alcalino tal como sodio o potasio,  
 y R es un radical hidrocarbonado divalente, preferiblemen-  
 te un radical alifático saturado tal como etileno, propile-  
 no, n-butileno, isoamileno, hexametileno y similares. En  
 las ecuaciones (a) a (i) el grupo que contiene Si en el  
 margen izquierdo representa la porción reactiva del silo-  
 xano mientras que el grupo HOC = representa una porción  
 reactiva hidroxilica del poliol orgánico. En las ecuacio-  
 nes (h) e (i) el grupo que contiene Si en el margen izquier-  
 do representa la porción reactiva del siloxano y los grupos  
 $CH_2=CHCH_2OC=$  y  $MOC =$  representan polioles en los que algu-  
 nos de los grupos hidroxilo han sido reemplazados por gru-  
 pos aliloxi y metaloxi respectivamente con el fin de crear  
 grupos reactivos con  $= SiH$  y  $= SiR Hal$  respectivamente.

Ilustrativos de los grupos hidrocarbonados diva-  
 lentes representados por R en la fórmula (1) son los gru-  
 pos alcoholeno (tales como los grupos metileno, etileno,  
 propileno, butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno y decileno),  
 los grupos arileno (tales como los grupos fenileno y p,p'-  
 difenileno) y los grupos alcarileno (tales como el grupo  
 fenil etileno). Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado  
 divalente es un grupo alcoholeno que contiene de 2 a 4 áto-  
 mos de carbono sucesivos. Grupos siloxano que contienen  
 grupos hidrocarbonados divalentes como sustituyentes están  
 ilustrados por grupos que tienen las fórmulas:



Estos grupos hidrocarbonados divalentes están enlazados a  
 un átomo de silicio de la cadena o bloque de siloxano del



5 copolímero por un enlace de silicio-a-carbono y a un átomo de oxígeno de la cadena oxialcohileno del copolímero mediante un enlace de carbono-a-oxígeno. Otros grupos orgánicos divalentes representados por R en la fórmula (1) se describen aquí mas abajo.

10 Los copolímeros en bloque útiles como agentes tensioactivos en este invento pueden contener grupos siloxano representados por la fórmula (1), en la que grupos hidrocarbonados iguales están unidos a los átomos de silicio (por ejemplo los grupos dimetil siloxi, difenil siloxi y dietil siloxi), o grupos hidrocarbonados diferentes están unidos a los átomos de silicio (por ejemplo los grupos metil-fenil-siloxi, fenil-etil-metil-siloxi y etilvinilsiloxi). Estos copolímeros pueden contener uno o más tipos de grupos siloxano que están representados por la fórmula (1) con tal que al menos un grupo tenga al menos un sustituyente hidrocarbonado divalente. A título de ilustración, grupos etilenometilsiloxi



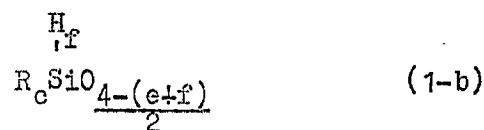
pueden estar sólo presentes en el bloque de siloxano o el copolímero puede contener mas de un tipo de grupos siloxano, por ejemplo el copolímero puede contener a la vez grupos etileno-metilsiloxi y difenilsiloxi, o el copolímero puede contener grupos etilenometilsiloxi, grupos difenilsiloxi y los grupos dietilsiloxi. Los copolímeros útiles en este invento pueden contener grupos siloxano trifuncionales (por ejemplo grupos monometilsiloxano,  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ), grupos siloxano difuncionales (por ejemplo grupos dimetil siloxano  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ ), grupos siloxanos monofuncionales



(por ejemplo grupos trimetilsiloxano ( $\text{CH}_3\text{SiO}_{0,5}$ ) o una combinación de estos tipos de grupos siloxano que tienen sustituyentes iguales o diferentes. Debido a la funcionalidad de los grupos siloxano, el copolímero puede ser predominantemente lineal o cíclico o reticulado, o puede tener combinaciones de estas estructuras.

La porción de siloxano de los copolímeros en bloque útiles como agentes tensioactivos en este invento puede contener grupos orgánicos de bloqueo terminal o grupos orgánicos de terminación de cadena, además de los grupos de terminación de cadena de siloxano monofuncionales abarcados por la fórmula (1). A título de ilustración, la porción de siloxano puede contener grupos orgánicos de bloqueo terminal tales como el grupo hidroxilo, los grupos ariloxi (tal como el grupo fenoxi) los grupos alcoxi (tal como los grupos metoxi, etoxi, propoxi y butoxi), los grupos aciloxi (tal como el grupo acetoxi) y similares.

La porción de siloxano de los copolímeros en bloque útiles en este invento puede contener, además de los grupos representados por la fórmula (1), grupos siloxano representados por la fórmula:



en la que R tiene la significación definida en la fórmula (1),  $e$  tiene un valor entre 0 y 2,  $f$  tiene un valor entre 1 y 2 y  $(e + f)$  tiene un valor entre 1 y 3, inclusive.

Las porciones o "bloques" de oxialcoholeno de los copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholeno empleados como agentes tensioactivos en este invento están com-



puestos por grupos oxialcohileno representados por la fórmula:

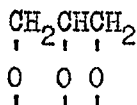


5 en la que R' es un grupo alcohileno, con tal que al menos 75% en peso de los grupos oxialcohileno sean grupos oxietileno. Preferiblemente, cada bloque de oxialcohileno contiene al menos 4 grupos oxialcohileno. Ilustrativos de los grupos oxialcohileno que están representados por la fórmula (2) son los grupos oxietileno, oxipropileno, oxi-1,4-butileno, oxi-1,5-amileno, oxi-2,2-dimetil-1,3-propileno, 10 oxi-1,10-decileno y similares. La porción de oxialcohileno de los copolímeros puede contener más de uno de los diversos tipos de grupos oxialcohileno representados por la fórmula (2) con tal que al menos el 75% en peso de los grupos 15 oxialcohileno sean grupos oxietileno. A título de ilustración, los bloques de oxialcohileno pueden contener solo grupos oxietileno o a la vez grupos oxietileno y oxipropileno, u otras combinaciones de grupos oxietileno y los otros diversos tipos de grupos oxialcohileno representados por 20 la fórmula (2).

La porción de oxialcohileno de los copolímeros en bloque empleados en este invento puede contener diversos grupos orgánicos de bloqueo terminal o de terminación de cadena. A título de ilustración, los bloques de oxialcohileno pueden contener grupos de bloqueo terminal tales 25 como el grupo hidroxilo, los grupos ariloxi, (tal como el grupo fenoxi), los grupos alcoxi, (tal como los grupos metoxi, etoxi, propoxi y butoxi), grupos alquenciloxi (tal como los grupos viniloxi y aliloxi). También, un único 30 grupo puede servir como grupo de bloqueo terminal para más



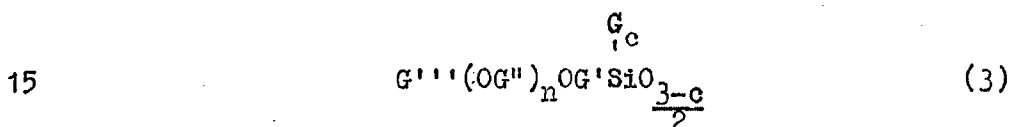
de una cadena de oxialcoholeno. Por ejemplo el grupo gliceriloxi:



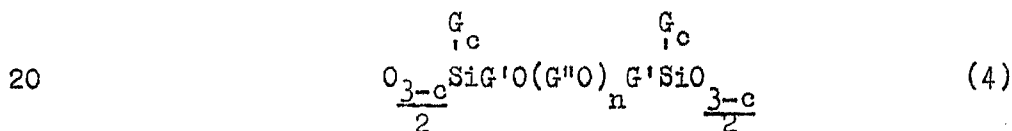
5 puede servir como grupo de bloqueo terminal para tres cadenas de oxialcoholeno. Los grupos trihidrocarbilsiloxi (por ejemplo los grupos trimetilsiloxi) pueden también bloquear terminalmente las cadenas de oxialcoholeno.

10 Las siguientes clases de compuestos están entre los copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholeno útiles en este invento.

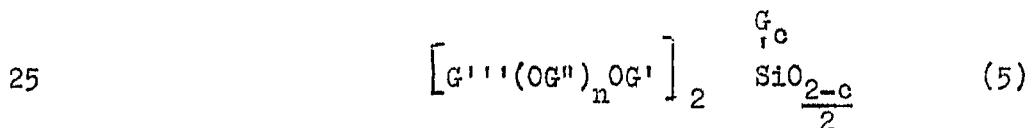
(A) copolímeros que contienen al menos una unidad que está representada por la fórmula:



(B) Copolímeros que contienen al menos una unidad que está representada por la fórmula:



(C) Copolímeros que contienen al menos una unidad que está representada por la fórmula:



En las anteriores fórmulas (3), (4) y (5), G es un radical hidrocarbonado monovalente, G' es un radical hidrocarbonado divalente, G'' es un radical alcoholeno que contiene al menos 2 átomos de carbono, G''' es un átomo de hidrogeno

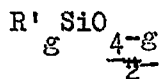
30



o un radical hidrocarbonado monovalente exento de insaturación alifática y  $n$  tiene un valor de al menos 4 y  $c$  tiene un valor de 0 a 2 en las fórmulas (3) y (4) y un valor de 0 a 1 en la formula (5). En las fórmulas (3), (4) y (5),  $G$  puede representar los mismos o diferentes radicales,  $n$  tiene preferiblemente un valor de 4 a 30 inclusive y  $G''$  puede representar los mismos o diferentes radicales, es decir el grupo  $(OG'')_n$  puede representar, por ejemplo, los grupos:  $-(OC_2H_4)_p-$ ,  $-(OC_2H_4)_p$ ,  $(OC_3H_6)_q-$ ,  $-(OC_2H_4)_p$ ,  $(OC_8H_{16})_q-$ , en que  $p$  y  $q$  son números enteros.

Los radicales hidrocarbonados monovalentes representados por  $G$  y  $G''$  en las fórmulas (3) (4) y (5) pueden ser cualquiera de los grupos hidrocarbonados monovalentes incluidos anteriormente en la definición de  $R$  para la fórmula (1). Los radicales hidrocarbonados divalentes representados por  $G'$  en las fórmulas (3) (4) y (5) pueden ser: uno cualquiera de los grupos hidrocarbonados divalentes incluidos anteriormente en la definición de  $R$  para la fórmula (1). Ilustrativos de los radicales alcohileno que contienen al menos 2 átomos de carbono representados por  $G''$  en las fórmulas (3) (4) y (5) son los radicales etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,6-hexileno, 2-etilehexileno-1,6 y 1,12-dodecileno.

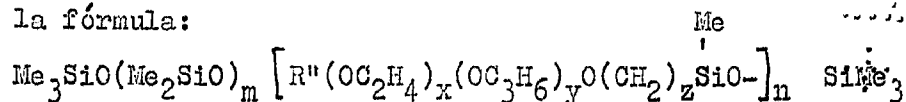
Una clase preferida de copolímeros de siloxano-oxialcohileno que son útiles en este invento son los que están compuestos a la vez por grupos representados por las fórmulas (3), (4) ó (5) y por grupos representados por la fórmula:





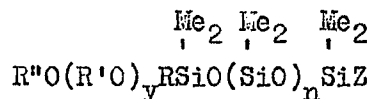
en la que R' es un grupo hidrocarbonado monovalente tal como se define anteriormente para R en la fórmula (1), y g tiene un valor de 1 a 3 inclusive.

5 Copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholeno que son especialmente apropiados para su utilización como agentes tensioactivos en este invento son los que tienen la fórmula:



10 en la que m tiene un valor de 0 a 20 inclusive, n tiene un valor de 1 a 10 inclusive, x tiene un valor desde al menos 4, y tiene un valor de 0 a 6 inclusive, z tiene un valor de 2 a 3 inclusive y R'' es un grupo alcoholilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive y "Me" es un grupo metilo (CH<sub>3</sub>).

15 Otra clase de copolímeros en bloque de siloxano oxialcoholeno que son útiles en este invento, son los representados por la fórmula:

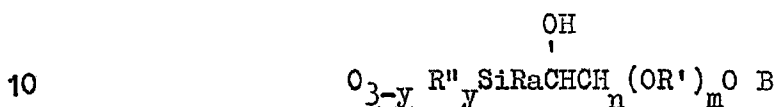


20 En esta última fórmula, R'' es un átomo de hidrogeno o un radical hidrocarbilo, hidrocarbonoxi, acilo, trihidrocarbilsililo, o hidrocarburocarbamilo monovalente; R' es un radical alcoholeno 2; y es un número entero; R es un radical hidrocarbonado no aromático divalente, un radical hidrocarbónico sustituido con hidroxilo no aromático divalente, un radical acilo no aromático divalente derivado de un ácido monocarboxílico o un radical éter hidroxilo no aromático divalente; R está conectado con el silicio a través de un enlace silicio-carbono; n es igual a 0 ó a un número entero  
25 positivo; y Z es un radical hidrocarbilo, un radical hi-  
30



drocarbonoxi (es decir,  $R(OR')_y OR''$  en que R, R'' son tal como se define anteriormente) o de un radical de la fórmula  $-AsiB_3$  en que A es un radical hidrocarbonado divalente y B es un radical hidrocarbilo o un radical trihidrocarbilsiloxi.

Una nueva clase de copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholeno que son útiles en este invento son los que contienen el grupo representado por la fórmula:

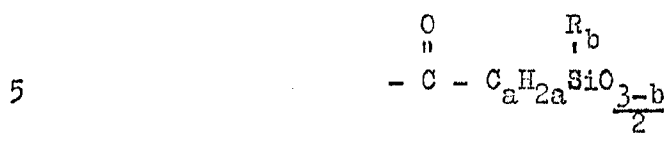


en la que R' es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonoxi monovalente, un radical hidrocarbonado monovalente, un radical halohidrocarbonado monovalente o un radical halohidrocarbonoxi monovalente; y tiene un valor de 0 a 3; R es un radical divalente unido al silicio mediante un enlace de silicio-carbono (por ejemplo un radical hidrocarbonado divalente, un radical halohidrocarbonado divalente o un radical divalente compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno en la forma de enlaces eter);  $n$  es 1 ó 2, siendo  $n=1$  cuando el C del grupo  $CH_n$  está unido directamente a R en un anillo cicloalifático; R' es un grupo alcoholeno, m es un número entero de al menos 1; y B es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente, un radical hidrocarbonoxi monovalente o un radical halohidrocarbonado monovalente.

Otra clase de copolímeros en bloque de siloxano oxialcoholeno útiles en este invento son aquellos en que el resto o radical de siloxano está unido a un resto de oxialcoholeno mediante un grupo divalente compuesto por un grupo divalente compuesto por un grupo hidrocarbonado divalente



enlazado a un grupo carbonilo. Dichos copolímeros están ilustrados por los que contienen una unidad que tiene la fórmula:

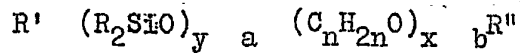


10 en la que R es un radical hidrocarbonado monovalente o un radical hidrocarbonado monovalente halogenado, (a) es un número entero y (b) es un número entero de 0-2. La valencia no satisfecha del átomo de carbono de acilo (-CO-) está unida a través de un enlace de oxígeno a una cadena de polioxi-alcohileno.

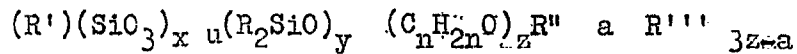
15 Todavía otra clase mas de copolímeros en bloque de siloxano-oxialcohileno que son útiles en este invento, son aquellos en que el resto de siloxano está unido al resto de oxialcohileno por un grupo compuesto de un grupo hidrocarbonado divalente unido a un átomo de oxígeno (por ejemplo el grupo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-). En dichos grupos, el átomo de oxígeno está unido a un átomo de silicio del resto siloxano. Ya que los enlaces carbono-a-oxígeno-a-silicio creados por dichos grupos orgánicos divalentes son hidrolizables esta variedad de copolímero es denominada comunmente "copolímeros hidrolizables". El bloque o resto de siloxano de dichos copolímeros puede consistir exclusivamente en unidades monohidrocarburosiloxano (RSiO<sub>1,5</sub>) o puede consistir exclusivamente en unidades dihidrocarburosiloxano (R<sub>2</sub>SiO) o puede consistir en mezclas de dichas unidades siloxano y, si se desea, también unidades trihidrocarburosiloxano (R<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub>). Por consiguiente, una clase de estos copolímeros puede ser representada por la fórmula:

25

30

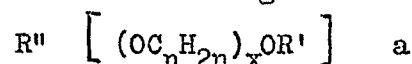


5 en la que y es un número entero que tiene un valor de al menos 2 y designa el número de unidades siloxano, n es un número entero que designa el número de átomos de carbono en el grupo oxialcohileno, x es un número entero y designa la longitud de la cadena de oxialcohileno, y a y b son números enteros cuya suma es 2 ó 3. Otra clase de estos copolímeros puede estar representada por la fórmula:



10 en la que x es un número entero y representa el número de átomos de silicio trifuncionales unidos a un único radical hidrocarbonado monovalente o multivalente, R'; a es un número entero y representa el número de cadenas de polioxialcohileno en el copolímero en bloque; y es un número entero, u tiene un valor de al menos 1, y designa el número de unidades siloxano difuncionales, n es un número entero que designa el número de átomos de carbono en el grupo oxialcohileno; y z es un número entero y designa la longitud de la cadena de oxialcohileno.

20 Otros copolímeros en bloque de siloxano-oxialcohileno útiles en este invento son los que tienen una porción de siloxano injertada en una porción de oxialcohileno. Copolímeros de injerto apropiados incluye los producidos haciendo reaccionar un siloxano que tiene un grupo olefinicamente insaturado y un polímero de oxialcohileno en la presencia de un catalizador que es un generador de radicales libres. Los últimos copolímeros pueden ser descritos como un copolímero de injerto de un polímero de polioxialcohileno, cuyo copolímero es una molécula de polioxialcohileno que tiene la fórmula general:





en la que R' es hidrógeno, un radical acilo o un radical hidrocarbonado monovalente, R'' es hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente, un radical hidrocarbonado divalente o un radical hidrocarbonado polivalente, "a" es un número entero que tiene un valor igual a la valencia de "R", "n" en cada caso un número entero que tiene un valor de 2 a 4 inclusive, x es en cada caso un número entero, teniendo dicha molécula de polioxialcoholeno unida a ella cadenas laterales de un polisiloxano, estando unidas dichas cadenas laterales a dicho polioxialcoholeno a través de un enlace carbono-a-carbono en el que un átomo de carbono de dicho enlace es un átomo de carbono de una unidad ( $OC_nH_{2n}$ ) de dicha molécula de polioxialcoholeno y en que el otro átomo de carbono de dicho enlace está unido a un átomo de silicio del polisiloxano a través de al menos un átomo de carbono.

Varias de las clases antes descritas de copolímeros de siloxano-oxialcoholeno están descritas en las patentes USA 2.834.748, 2.846.458, 2.868.824, 2.917.480 y 3.057.901, en la patente belga número 603.552 y en la solicitud de patente USA 61.356 presentada el 10 de octubre de 1960.

Los copolímeros en bloque de siloxano-oxialcoholeno son empleados preferiblemente en este invento en cantidades de 0,15 a 4,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del peso total del poliéster y del poliisocianato. Los copolímeros en bloque tienen preferiblemente pesos moleculares de 3000 a 4000, contenidos en siloxano de 23 a 27% en peso y un contenido en oxiatileno de 100%, basado sobre la cantidad total de grupos oxialcoholeno en el copo-



límnero (es decir, preferiblemente todos los grupos oxial-  
cohileno son grupos oxietileno). Dentro de los márgenes ge-  
nerales y preferido de pesos moleculares y de contenidos  
en siloxano antes citados, es deseable que los copolíme-  
ros de mayor peso molecular tengan los menores contenidos  
5 en siloxano. Por "contenido en siloxano", tal como se uti-  
liza aquí se entiende el porcentaje en peso de la porción  
de siloxano del copolímero (por ejemplo el porcentaje en  
peso atribuible a grupos representados por la fórmula(1)).

10 Los catalizadores empleados en este invento inclu-  
yen los catalizadores convencionales utilizados para pro-  
ducir espumas flexibles de poliéster uretano. Dichos cata-  
lizadores convencionales incluyen N-metilmorfolina, N-etil-  
morfolina, hexadecildimetil amina, dimetilbencil amina y  
15 N-cocomorfolina y similares. Dichos catalizadores son em-  
pleados preferiblemente en las mezclas en una cantidad de  
0,1 a 0,5 ó 2% en peso basado sobre el peso total del polies-  
ter y del poliisocianato. Se prefieren las aminas.

Los poliésteres empleados en este invento son los  
productos de reacción de ácidos carboxílicos orgánicos po-  
20 lifuncionales y de alcoholes polivalentes. Los poliésteres  
contienen al menos grupos hidroxilo por molecula (en forma  
de OH alcoholico o como en grupos COOH). La funcionalidad  
de estos ácidos es proporcionada preferiblemente por gru-  
pos carboxilo (COOH) o a la vez por grupos carboxilo hidro-  
25 xilo alcoholicos. Los poliésteres pueden tener índices de  
hidroxilo de 45 a 150 pero preferiblemente tienen índices  
de hidroxilo de 45 a 65. Estos índices de hidroxilo se de-  
terminan facilmente de acuerdo con el procedimiento descri-  
to por Mitchel y otros, Organic Analysis, Volumen I, In-  
30 terscience, Nueva York, 1953. Los poliésteres pueden estar



exentos de enlaces múltiples de carbono-a-carbono alifáticos, (es decir enlaces dobles olefínicos o enlaces triples acetilénicos).

5 Característicos de los ácidos carboxílicos orgánicos polifuncionales que se pueden emplear para producir políesteres útiles en este invento son ácidos alifáticos dicarboxílicos, tales como los ácidos succínico, adipico, sebacico, azelaico, glutarico, pimelico, y subérico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y similares. Otros ácidos dimericos que se pueden emplear son los "ácidos dimericos" tales como el dímero de ácido linoleico. Se pueden utilizar también ácidos monocarboxílicos que contienen hidroxilo (tal como ácido ricinoleico). Alternativa-  
10 mente se pueden emplear los anhídridos de uno cualquiera de estos diversos ácidos para producir los políesteres.  
15

Característicos de los alcoholes polivalentes ("polioles") que se pueden emplear para producir los políesteres útiles en este invento son tanto los alcoholes polivalentes monomeros, (tales como glicerina, 1,2,6-hexanotriol, etilenglicol, trimetilol propano, trimetiloletano, pentaeritrita, propilen glicol, 1,3-butilen glicol y 1,4-butilen glicol) y los alcoholes polivalentes polímeros tal como los seguidamente descritos.  
20

25 Los alcoholes polivalentes polímeros empleados para producir los políesteres utilizados en este invento incluyen los políesteres lineales y de cadena ramificada que tienen una pluralidad de oxígenos de eter aciclico y contienen al menos dos radicales hidroxilo alcoholicos.

30 Políesteres ilustrativos incluyen los polioxialcoholen po-



5 lios que contienen una o más cadenas de radicales oxial-  
cohileno conectados que se preparan por la reacción de uno  
o más óxidos de alcoholeno con polioles acíclicos y alicí-  
clicos. Ejemplos de los polioxialcoholen polioles incluyen  
los polioxietilen glicoles preparados por la adición de  
10 óxido de etileno a agua, etilen glicol o dipropilén glicol;  
polioxipropilen glicoles preparados por la adición de óxi-  
do de propileno a agua, propilen glicol o di-propilén gli-  
col; oxietilen-oxipropilen poliglicoles mixtos preparados  
de una manera similar utilizando una mezcla de óxido de  
10 etileno y óxido de propileno o una adición sucesiva de óxi-  
do de etileno y óxido de propileno; y los polioxibutilen  
glicoles y copolímeros tales como polioxietilen oxibutilen  
glicoles y polioxipropilen oxibutilen glicoles. Incluidos  
15 en el término "polioxibutilen glicoles" están los políme-  
ros de óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxi-  
do de 1,4-butileno.

Otros polioles acíclicos y alicíclicos que pue-  
den ser hechos reaccionar con óxido de etileno, óxido de  
20 propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos para  
proporcionar poliésteres que son útiles para producir polies-  
teres utilizados en este invento incluye glicerina, trime-  
tilol propano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita, sorbita,  
glicosidos tales como metil-, etil-, propil-, butil- y 2-  
25 etil-hexil-arabinosido, xilosido, fructosido, glucosido y  
ramnosido, y poliésteres preparados por la reacción de óxi-  
dos de alcoholeno con sacarosa.

Otros poliésteres que son útiles para producir  
poliesteres que se pueden utilizar en este invento, se  
30 preparan haciendo reaccionar un óxido de 1,2-alcoholeno



tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con polihidroxibencenos mononucleares tales como resorcina, pirogalol, floroglucina, hidroquinona, 4,6-di-ter-butyl catefuina o catequina. Otros polieteres que se pueden emplear para producir poliesteres que se pueden utilizar en este invento son los obtenidos haciendo reaccionar óxidos de 1,2-alcoholeno o mezclas de los mismos con hidroxibencenos polinucleares tales como los diversos compuestos de di-tri- y tetra-fenilol en los que de 2 a 4 grupos de hidroxibenceno están unidos mediante enlaces simples o mediante un radical hidrocarbonado alifático que contiene de 1 a 12 átomos de carbono. El término "poli-nuclear" distinguido de "mono-nuclear", es utilizado para designar al menos dos nucleos de benceno en un compuesto. Compuestos de difenilol ilustrativos incluyen 2,2-bis(p-hidroxifenil)-propano; bis(p-hidroxifenil)-metano y los diversos difenoles y difenilol metano descritos en las patentes USA nº 2.506.486 y 2.744.382 respectivamente. Los compuestos de tetrafenilol pueden ser también hechos reaccionar con óxidos de 1,2-alcoholeno para producir polieteres que son útiles en la producción de poliesteres que se pueden utilizar en este invento. Otros polieteres que se pueden emplear para producir poliesteres que se pueden utilizar en este invento son los aductos con óxido de etileno, con óxido de propileno y con óxido de butileno de materiales de productos de condensación de fenol y formaldehído, tales como las novolacas.

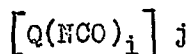
Se pueden emplear en este invento una variedad de poliisocianatos orgánicos para reaccionar con los polieteres antes descritos para proporcionar espumas flexi-



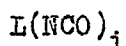
bles de poliester uretano. Se prefieren poliisocianatos que tienen la fórmula general:



5 en la que  $i$  es un número entero de 2 ó más y  $Q$  es un radical orgánico que tiene la valencia de  $i$ .  $Q$  puede ser un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido (por ejemplo un grupo alcoholeno o un grupo arileno).  $Q$  puede ser un grupo que tiene la fórmula  $Q'-Z-Q'$  en la que  $Q'$  es un grupo alcoholeno o arileno y  $Z$  es  $-O-$ ,  $-O-Q'-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-S-Q'-S-$ , o  $-SO_2-$ . Ejemplos de dichos compuestos incluyen diisocianato de hexametileno, 1,8-diisocianato, diisocianato de p-metil-xilileno,  $(OCNCH_2CH_2CH_2-OCH_2)_2$ , 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, diisocianatos de fenileno, diisocianatos de toluileno, diisocianatos de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftaleno, 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano, y alfa, 4-diisocianato de isopropilbenceno. También están incluidos entre los isocianatos útiles en este invento los dímeros y trimeros de isocianatos y de di-isocianatos y los diisocianatos polímeros tales como los que tiene la fórmula general:



15 en la que  $i$  y  $j$  son números enteros de 2 ó más, así como (como componentes adicionales en las mezclas de reacción) compuestos de la fórmula general:



25 en la que  $i$  es uno o más y  $L$  es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Ejemplos de este tipo incluyen diisocianato etil fosfonico,  $C_2H_5P(O)(NCO)_2$ ; diisocianato fenil fosfonico,  $C_6H_5P(O)(NCO)_2$ ; compuestos que contienen un



grupo =Si-NCO, isocianatos derivados de sulfonamidas (QSO<sub>2</sub>NCO), ácido cianico, ácido tiocianico, y compuestos que contienen un radical metal-NCO tal como isocianato de tributil estaño.

5 Los poliisocianatos se emplean preferiblemente en este invento en cantidades que proporcionan de 90% a 110% de la cantidad estequiométrica de grupos isocianato requeridos para reaccionar con todos los grupos hidroxilo del poliéster y con cualquier cantidad de agua presente como agente de expansión.

10 Los agentes de expansión empleados en este invento incluyen cloruro de metileno, agua, gases licuados que tienen puntos de ebullición inferiores a 27°C y superiores a -51°C, o mediante otros gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, metano, helio y argón. Gases licuados apropiados incluyen fluorohidrocarburos alifáticos saturados que se evaporan a la temperatura de la masa en espumación, o inferior a la misma. Dichos gases están al menos parcialmente fluorados y también pueden estar halogenados con otro halógeno. Agentes de expansión de fluorohidrocarburo apropiados para su utilización en la espumación de las formulaciones de este invento incluyen tricloromonofluorometano, dicloro-difluoro-metano, diclorofluorometano, 1,1-cloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoro-2,2-dicloroetano y 1,1,-trifluoro-2-cloro-2-fluoro-3,3-difluoro-4,4,-trifluorobutano. La cantidad de agente de expansión utilizada variará con la densidad deseada en el producto espumado. Usualmente se prefieren 2 a 15 partes en peso del agente de expansión por 100 partes en peso del poliéster.

30 Se pueden emplear otros ingredientes adicionales



en cantidades secundarias para producir espumas de polies-  
ter uretano de acuerdo con el procedimiento de este inven-  
to si se desea para fines específicos. Así, se pueden em-  
plear inhibidores (por ejemplo ácido d-tartarico) para re-  
ducir cualquier tendencia de la espuma a la inestabilidad  
5 hidrolítica o por oxidación. Se pueden utilizar compues-  
tos que contienen a la vez grupos hidroxilo secundarios  
y terciarios, tal como alcanodiolos, para reducir aun más  
la deformación permanente por compresión y para solubili-  
zar los catalizadores aminicos. Se pueden emplear acidos  
10 grasos para solubilizar catalizadores aminicos insolubles.  
Se puede añadir aceite de parafina para regular la estruc-  
tura celular de manera que se engruesen las celulas, y pa-  
ra reducir de esta manera aun más la tendencia de la espu-  
ma a henderse. Otros aditivos que se pueden emplear son  
15 colorantes o pigmentos y agentes contra el amrilleamiento.

Es frecuentemente conveniente preparar mezclas  
previas del agente tensioactivo sulfonico y del agente ten-  
sioactivo de copolímero en bloque, que se pueden utilizar  
20 para producir una espuma cuando se desee. Dichas mezclas  
previas pueden contener también inhibidores, solubilizado-  
res, aditivos contra la deformación permanente por com-  
presión, etc.

De acuerdo con este invento, se producen espumas  
25 flexibles de poliester uretano mediante una tecnica de una  
sola operación o un solo paso en la que todos los reac-  
cionantes son hechos reaccionar simultaneamente con la ope-  
ración de espumado. El espumado y la reacción formadora  
de uretano se verifican sin la aplicación de calor este-  
rior. Después de esto, la espuma puede ser calentada (cura-  
30



da adicionalmente) entre 43 y 60°C durante 10 a 20 minutos para eliminar cualquier pegajosidad superficial, si se desea.

5 Las cantidades relativas de los diversos componentes hechos reaccionar de acuerdo con el procedimiento antes descrito para producir espumas flexibles de poliester uretano de acuerdo con este invento, no son extremamente críticas. El poliester y el poliisocianato están presentes en las formulaciones para espuma utilizadas para producir dichas espumas en una cantidad principal. Las cantidades 10 relativas de estos dos componentes son las cantidades requeridas para producir la estructura de uretano de la espuma, y dichas cantidades relativas son bien conocidas en la tecnica. El agente de expansión, el catalizador y los agentes tensioactivos están presentes cada uno en 15 una cantidad secundaria necesaria para lograr la función del componente. Así, el agente de expansión está presente en una cantidad secundaria suficiente para esponjar la mezcla de reacción, el catalizador está presente en una cantidad catalitica (es decir una cantidad suficiente para catalizar la reacción para producir el uretano a una velocidad 20 razonable) y los agentes tensioactivos están presentes en una cantidad estabilizadora de la espuma (es decir en una cantidad suficiente para estabilizar la espuma). Cantidades preferidas de estos diversos componentes están dadas 25 anteriormente, aquí.

Las espumas flexibles de poliester uretano de 30 baja y alta densidad producidas de acuerdo con el invento tienen mejorada estructura celular, es decir las células son finas y uniformes (es decir estas espumas tienen gene-



5 ralmente de 25 ó 40 a 70 celulas por cada 25 mm). Las espumas de alta densidad son también mejoradas ya que no experimentan contracción indeseable. En general, las espumas no son particularmente sensibles a los esfuerzos durante la producción, y de esta manera se reducen imperfecciones tales como hendiduras laterales. No se logran espumas igualmente sobresalientes cuando se producen espumas sólo con los agentes tensioactivos sulfónicos o solo con los agentes tensioactivos de copolímero en bloque. Se logran resultados similarmente peores con copolímeros en bloque de diferentes pesos moleculares, de diferentes contenidos en siloxano o contenidos en oxietileno que los indicados anteriormente para los agentes tensioactivos copolímeros utilizados en este invento.

15 Las espumas flexibles de poliéster uretano producidas de acuerdo con este invento se pueden utilizar en los mismos campos y para los mismoa fines que las espumas flexibles de poliéster uretano convencionales (por ejemplo pueden ser utilizadas como materiales de almohadillado o amortiguadores para asientos, o para empaquetar objetos delicados, como material para juntas de estanqueidad y como entretelas textiles).

Los siguientes ejemplos ilustran el presente invento.

25 Por razones de brevedad, las siguientes designaciones se utilizan para designar diversas composiciones empleadas en los ejemplos.

30



	<u>Designación</u>	<u>Composición</u>
	<u>Agentes tensioac- tivos orgánicos convencionales (emulsificantes)</u>	
5	E1	Este es un producto de reacción de ácido oleico y dietilamina. El "E1" es vendido bajo el nombre "Kobay A-3".
10	E2	Este es un ester sulfatado o sulfonado producido haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno con un ácido graso para producir un ester y después sulfatando o sulfonando el ester. E2 es vendido bajo el nombre de "Witco Fomerez 77-86".
15	E3	$C_6H_5CH_2C_6H_4C_6H_4O(CH_2CH_2)_{13}H$ . E3 es vendido bajo el nombre "Bayer WM".
	E4	Solución acuosa al 50% en peso de un ácido ricinoleico sulfonado. E4 es vendido bajo el nombre "Bayer SM".
20	E5	Sal de sodio del ácido ricinoleico sulfonado. E5 es vendido bajo el nombre "Bayer SV".
25	E6	Solución acuosa al 50% en peso de una mezcla de 70% en peso de E3 y 30% en peso de hexametileno tetramina. E6 es vendido bajo el nombre "Bayer RM".

	<u>Designación</u>	<u>Composición</u>
	<u>Agentes tensioac- tivos de copolímero de siloxano-oxial- colileno (+)</u>	Formula General: $Me(OC_2H_4)_7.2OC_3H_6$ $Me_3SiO(Me_2SiO)_m[SiO]_nSiMe_3$ Me
30		



	siloxano I	m	=	5,1
		n	=	7,5
	Siloxano II	m	=	0
		n	=	7,9
	Siloxano III	m	=	16,5
		n	=	5,7
5	Siloxano IV	m	=	0
		n	=	1
	Siloxano V	m	=	70,
		n	=	24,5
	Siloxano VI	m	=	0
		n	=	36

(+) "Me" designa al grupo metilo.

Agente tensioactivo sulfónico

10 Sulfonato I Este es un agente tensioactivo sulfónico utilizado en este invento. Es un sulfonato de sodio de una mezcla hidrocarbonada de petróleo y tiene un peso molecular medio de 435. Tiene las siguientes propiedades

	<u>Análisis típico</u>	<u>Bryton 430</u>
	Sulfonato de sodio, % en peso	62,0
	Sal inorgánica	0,7
	Aceite mineral, % en peso	32,7
20	Agua, % en peso	4,5
	Alcohol isopropílico	---
	Alcalinidad en forma de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1
	Alcalinidad en forma de NaOH	---
	Color, ASTM Dil	4- $\frac{1}{2}$
25	Peso molecular (*)	435
	<u>Solubilidades en:</u>	
	Aceite mineral	soluble
	Disolvente de petróleo	soluble
	Alcohol isopropílico	soluble
30	Tetracloruro de carbono	soluble
	Agua	dispersable

NOV.



Propiedades físicas típicas

Temperatura de inflamación, C.O.C., °C	204,5°C
g/litro	1020
Viscosidad a 99,9°C S.S.U.	1400
Temperatura de bombeo	82 °C

(\*) Concierne a la porción de sulfonato de los productos.

El sulfonato I es vendido bajo el nombre "Bryton 430".

Mezcla previa de  
agentes tensioac-  
tivos de copolime-  
ro en bloque y  
sulfónicos

Mezcla previa I

Esta es una mezcla que contiene una combinación de agentes tensioactivos de acuerdo con este invento así como tres aditivos opcionales. La mezcla contiene: (1) siloxano I 35% en peso; (2) sulfonato I 35% en peso; (3) un ácido graso para solubilizar el catalizador de amina 15% en peso; (4) un alcanodiol que tiene un grupo hidroxilo secundario y uno terciario, para solubilizar el catalizador de amina 15% en peso; (5) un inhibidor para reducir al mínimo la inestabilidad hidrolítica y por oxidación de la espuma I 2500 partes en peso por millón de partes en peso de (1) a (4).

Resina de poliester

Poliester I

Esta es una resina de poliester comercialmente disponible utilizada para producir espumas flexibles de poliester uretano. Es producida a partir de ácido



adipico, dietilen glicol y trimetilol propano en una proporción molar de aproximadamente 1:1:0,2.

El poliester I tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 50 a 56, un peso molecular de aproximadamente 2000, un índice de ácido no mayor que 2 y una viscosidad de aproximadamente 17.000 centistokes a aproximadamente 25°C. El poliester I es vendido bajo el nombre "Witco Fomrez nº 50".

5

10

#### Poliester II

Esta es una resina de poliester comercialmente disponible utilizada para producir espumas flexibles de poliester uretano. Es producida a partir de ácido adipico, dietilen glicol y una cantidad secundaria de un alcohol tri-valente. Tiene un índice de hidroxilo de  $60 \pm 3$  y un contenido en hidroxilo de 1,7 a 1,9% en peso. Tiene una viscosidad de 925 a 1071 centipoises a 75°C. El poliester II es vendido bajo el nombre "Desmo<sub>phen</sub> 2.200".

15

20

Por razones de brevedad, las siguientes abreviaciones y términos se utilizan para describir la calidad de las espumas producidas en los ejemplos:

25

"PR" es utilizado como una abreviación de "Perdigonado".

Perdigonado es un término dado para significar una imperfección en espumas de poliuretano, específicamente una pluralidad de pequeños huecos aproximadamente esféricos en la espuma.

30



"CPM" es utilizado como "Celulas por 25 mm". Esto designa el número de celulas por cada 25 mm lineales de la espuma. Es proporcional a la finura de la estructura celular.

5

"Subida" designa la altura de la espuma.

Las formulaciones para espuma empleadas para producir las espumas en los ejemplos que aparecen seguidamente se prepararon de la siguiente manera: El poliester fué pesado en un recipiente tarado (un vaso de boca ancha de 500 ml). Los agentes tensioactivos, los catalizadores amínicos y el agua fueron mezclados en una cubeta o jarra de 120 ml. El contenido de la cubeta fué mezclado entonces con el poliester utilizando una espátula. El mezclado posterior se efectuó con un mezclador de helice equipado con tres helices de tipo marino con tres palas de aproximadamente 50 mm de diámetro y que tenían un paso de 45°. El mezclado en el mezclador de hélice se efectuó a 1000 revoluciones por minuto durante 8 segundos. Entonces se añadió una mezcla de diisocianatos la mezcla de reacción así producida fué mezclada durante 5 segundos y fué vertida en un recipiente de 4,9 litros (un "Lilly Tub" nº 10). Salvo que se indique lo contrario, la cantidad de diisocianatos era de 105% de la cantidad estequiometrica requerida para reaccionar con el poliester y el agua presentes en la mezcla de reacción (es decir "indice 105"). En todos los casos las formulaciones de espuma (mezclas de reacción) se esponjaron y reaccionaron espontaneamente y simultáneamente. Después de esto, las espumas fueron curadas adicionalmente durante 30 minutos a 130°C. Finalmente se determinaron las propiedades de la espuma, mostradas seguidamente.

30



Ejemplo I.- Utilizando el procedimiento antes descrito, se produjeron tres espumas (espumas I, II y III) de acuerdo con este invento utilizando, en combinación, un agente tensioactivo sulfónico y un agente tensioactivo de copolímero en bloque (mezcla previa I). Con fines de comparación, se produjeron tres espumas adicionales (espumas IV, V y VI) de la misma manera utilizando, como agentes tensioactivos, dos emulsificadores orgánicos convencionales (E1 y E2) en lugar de la mezcla previa I. Los componentes utilizados para producir estas espumas están indicados seguidamente:

<u>Componentes</u>	<u>Cantidades de componentes</u> (partes en peso)					
	<u>Espuma I</u> (Alta densidad)	<u>Espuma II</u> (Media densidad)	<u>Espuma III</u> (Baja densidad)	<u>Espuma IV</u> (Alta densidad)	<u>Espuma V</u> (Media densidad)	<u>Espuma VI</u> (Baja densidad)
XXXX Poliester I	100	100	100	100	100	100
N-etilmorfolina	1,0	1,9	1,9	1,0	1,90	1,90
Hexadecildimetil amina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Agua	1,5	3,6	5,0	1,5	3,6	5,0
Mezcla de 80% en peso de diisocianato de 2,4-tolileno y 20% en peso de diisocianato de 2,6-tolileno	Indice 105 en todos los casos					
Mezcla previa I	1,0	1,0	1,0	1,4	1,4	1,4
Emulsificador orgánico (E1)	-	-	-	1,4	1,4	1,4
Emulsificador orgánico (E2)	-	-	-	1,3	1,3	1,3

En todos los casos, se obtuvieron soluciones transparentes cuando se mezclaron el agua, las aminas y la mezcla previa I.

Las espumas I a VI tienen las siguiente propiedades.



Espumas

<u>Propiedades</u>	I	II	III	IV	V	VI
Subida	2,0	5,2	7,0	1,9	4	6,2
CPM	55-60	40-45	25-30	20-25	30-35	(9)
Densidad (g/l)	67,2	30,4	22,72	-	38,4	30,4
5 PR	(1)	(1)	(1)	(4)	(1)	(7)
Otras	(3)	(2)	(2)	(5)	(5)	(8)

(1) Moderado; (2) elasticidad; (3) Uniformidad de aceptable a buena y algo de aire ocluido; (4) moderado a intenso; (5) la espuma se contrajo ligeramente; (6) algo de aire ocluido; (7) muy intenso; (8) escasa uniformidad; (9) estructura esponjosa.

Como comparaciones adicionales, se produjeron tres espumas (espumas VII, VIII y IX) utilizando un copolímero en bloque (siloxano I) como el único agente tensioactivo y se produjeron tres espumas adicionales (espumas X, XI y XII) utilizando un sulfonato (sulfonato I) como único agente tensioactivo. Los componentes utilizados para producir estas espumas están indicados seguidamente:

Cantidades de componentes  
(partes en peso)

	Espuma VII (Alta densidad)	Espuma VIII (Media densidad)	Espuma IX (Baja densidad)	Espuma X (Alta densidad)	Espuma XI (Media densidad)	Espuma XII (Baja densidad)
Poliéster I	100	100	100	100	100	100
N-etilmorfolina	1,0	1,9	1,9	1,0	1,9	1,9
Hexadecildimetil amina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
25 Agua	1,5	3,6	5,0	1,5	3,6	5,0
Mezcla de 80% en peso de diisocianato de 2,4-tolileno y 20% en peso de diisocianato de 2,6-tolileno	Indice 105 en todos los casos					
Siloxano I	0,35	0,35	0,35	-	-	-
Sulfonato I	-	-	-	0,35	0,35	0,35

30 Las espumas VII a XII tenían las siguientes propiedades:

23 NOV 

Espumas

<u>Propiedades</u>	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Subida	1.7	4.9	7,0	1,3	5,3	5,3
CPM	45-50	30-35	⊗	45-50	30-35	10-15
PR	(1)	(1)	--	--	(1)	--
5 Otras	(2)(6)	(2)(3)(6)	(4)(6)	(5)	(5)	

(⊗) 50% 1-5 y 50% 20-25.

(1) moderado; (2) alguna sedimentación; (3) "espuma muerta" y algo de aire ocluido; (4) algunas celulas muy gruesas proximas a la superficie; (5) la espuma se contrajo; (6) gran deformación permanente por compresión.

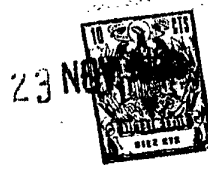
Los anteriores resultados muestran las espumas mejoradas producidas empleando la combinación de agentes tensioactivos de este invento comparado con otros sistemas de agentes tensioactivos.

15 Ejemplo II.- Igual que en el Ejemplo I, se produjeron tres espumas (espumas XIII, XIV y XV) de acuerdo con este invento, y con fines de comparación, se produjeron otras nueve espumas utilizando emulsificantes orgánicos convencionales (Espuma XVI, XVII y XVIII) o solamente agentes tensioactivos de copolímero en bloque (espumas XIX, XX y XXI) o solamente agentes tensioactivos sulfónicos (espumas XXII, XXIII y XXIV). La resina de poliester, el catalizador aminico y los emulsificadores orgánicos convencionales utilizados diferian de los utilizados en el Ejemplo I. Los componentes utilizados para producir estas espumas están

20

25 indicados seguidamente:

30



<u>Componentes</u>		<u>Cantidades de componentes</u> (partes en peso)					
		Espuma XIII (Alta densi- dad)	Espuma XIV (Media densi- dad)	Espuma XV (Baja densi- dad)	Espuma XVI (Alta densi- dad)	Espuma XVII (Media densi- dad)	Espuma XVIII (Baja densi- dad)
5	Poliester II	100	100	100	100	100	100
	Catalizador $C_6H_5-CH_2N(CH_3)_2$	1,0	1,2	1,6	1,0	1,2	1,6
	Emulsificador orgánico E3	-	-	-	1,0	1,5	1,2
	Emulsificador orgánico E4	-	-	-	0,6	3,0	3,0
10	Emulsificador orgánico E5	-	-	-	-	-	0,3
	Agua	1,50	3,50	5,05	1,2	3,0	3,4
	Aceite de parafina	-	-	-	0,2	0,1	0,1
	Mezcla previa I	1,0	1,0	1,0	-	-	-
15	Mezcla de 65% en peso de diisocianato de 2,4-tolileno y 35% en peso de diisocianato de 2,6-tolileno.	25	21	29	25	21,0	29,0
	Mezcla de 80% en peso de diisocianato de 2,4-tolileno y 20% en peso de diisocianato de 2,6-tolileno.	-	21	29	-	21,0	29,0

<u>Componentes</u>		<u>Cantidades de componentes</u> (partes en peso)					
		Espuma XIX (Alta densi- dad)	Espuma XX (Media densi- dad)	Espuma XXI (Baja densi- dad)	Espuma XXII (Alta densi- dad)	Espuma XXIII (Media densi- dad)	Espuma XXIV (Baja densi- dad)
25	Poliester II	100	100	100	100	100	100
	Catalizador $C_6H_5-CH_2N(CH_3)_2$	1,0	1,2	1,6	1,0	1,2	1,6
	Agua	1,5	3,5	5,05	1,5	3,5	5,05
	Mezcla de 65% en peso de diisocianato de 2,4-tolileno y 35% en peso de diisocianato de 2,6-tolileno.	25	21	29	25	21	29
30	Mezcla de 80% en peso de diisocianato de 2,4-tolileno y 20% en peso de diisocianato de 2,6-tolileno.	-	21	29	-	21	29
	Siloxano I	0,35	0,35	0,35	-	-	-
	Sulfonato I	-	-	-	0,35	0,35	0,35



Las espumas XIII aXXIV daban las siguientes propiedades:

<u>Propiedades</u>	<u>Espumas</u>					
	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
Subida	1,7	4,7	6,7	1,5	4,3	6,0
CPM	45-50	40-45	25-30	40-45	25-30	5-10
Otras	Vestigos de perdigonda Buena elasticidad, una burbuja de aire cerca de la parte inferior del trozo	Perdigoñado moderado, buena elasticidad	Perdigoñado moderado, buena elasticidad	Pedigoñado moderado, ligeramente contractión cerca de la superficie del trozo	Perdigoñado moderado, aguna contractión, hendido de la base	Estructura celular irregular y muy gruesa, contractión en la superficie.

<u>Propiedades</u>	<u>Espumas</u>					
	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV
Subida	1,5	4,0	6,6	1,6	4,0	5,5
CPM	45-50	35-40	20-25	30-35	25-30	20-25
Otras	Perdigoñado moderado ligera sedimentación, gran de formación permanente por compresión	Perdigoñado moderado ampollas superficiales, sedimentación, gran de formación permanente por compresión	Intenso perdigonda es- tructura celular muy mala, alta formación permanente por compresión	Perdigoñado moderado pequeña hendidura, aire o cluido cerca del borde exterior	Perdigoñado moderado, hendidura a lo largo del centro.	Perdigoñado intenso estructura del tipo de esponja, espuma muy espesa

Los anteriores resultados muestran las espumas mejoradas producidas utilizando las combinaciones de agentes tensioactivos de este invento comparado con otros sistemas de agentes tensioactivos.

Ejemplo III. - Se produjeron 6 espumas utilizando los componentes y cantidades de componentes utilizados pa-



ra producir la espuma II en el Ejemplo I con la modifica-  
 ción de que en 5 de las espumas, se utilizaron copolímeros  
 en bloque distintos del siloxano I. Los copolímeros en blo-  
 que utilizados difirieron en peso molecular y el contenido  
 en siloxano y este ejemplo ilustra la importancia de estas  
 variables. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Siloxano	<u>Siloxanos</u>					
	II <sup>≠</sup>	I <sub>≠</sub>	III <sup>+</sup>	IV <sup>≠</sup>	V <sup>+</sup>	VI <sup>≠</sup>
Peso molecular	3678	4000	3960	612	16,900	16,800
% en peso de siloxano en el copolímero en bloque	14,0	25,0	42,0	37	42,0	14,0

≠ Copolímeros útiles en este invento  
 + Copolímeros no útiles en este invento

<u>Propiedades</u>	<u>Propiedades de la espuma</u>					
	<u>Espuma del siloxano</u>					
	II <sup>≠</sup>	I <sup>≠</sup>	III <sup>+</sup>	IV <sup>≠</sup>	V <sup>+</sup>	VI <sup>≠</sup>
Subida	5,2	5,2	5,5	5,2	-	4,9
GPM	30-35	40-45	15-20	40-45	-	20-25
Otras	(1)	-	(2)	(3)	(4)	-

(1) ligera contracción; (2) estructura celular irregular muy gruesa (3) espuma compacta; (4) espuma tumultuosa; (≠) espuma satisfactoria; (+) espuma insatisfactoria.

Ejemplo IV.— Cuando se empleó ácido benceno-sulfónico o ácido tolueno-sulfónico en combinación con un agente tensioactivo de copolímero en bloque útil en este invento (siloxano I), para producir una espuma de poliéster uretano, no se produjo una espuma satisfactoria debido a una excesiva deformación permanente por compresión. Esto ilustra la importancia de las limitaciones en solubilidad y en



23 NOV

contenido de carbono sobre los agentes tensioactivos sulfonicos útiles en este invento (Tanto el ácido benceno-sulfonico como el tolueno-sulfonico son solubles en agua y contienen menos de 18 átomos de carbono).

5                    Ejemplo V.-- Cuando se sustituye el sulfonato I por ácido dodecilfenilsulfónico en la mezcla previa I de la mezcla de reacción utilizada para producir la espuma III del Ejemplo I, se produce una buena espuma utilizando el procedimiento general antes descrito.

10                    El agente tensioactivo sulfonico es empleado preferiblemente en este invento en una cantidad de 0,07 a 0,30 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla de reacción utilizada para producir la espuma.

15                    Ilustrativos de los grupos hidrocarbonados monovalentes representados por  $R^{00}$  en la fórmula (1a) son los grupos alcohilo (por ejemplo los grupos metilo, etilo propilo y butilo) y los grupos arilo (por ejemplo los grupos fenilo y naftilo).

20                    Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 6 de octubre de 1.965 con el número 493.529 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigentes Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30



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:

5 1.- Un procedimiento para producir una espuma de poliester uretano flexible, comprendiendo dicho procedimiento esponjar y hacer reaccionar en una única operación una mezcla de reacción de: (I) una resina de poliester que tiene un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula y que tiene un índice de hidroxilo entre 45 y 150; (II) un poliisocianato, estando presentes en la mezcla dicho poliester y dicho poliisocianato, tomados conjuntamente, en una cantidad principal y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano; (III) un agente de expansión en una cantidad secundaria suficiente para esponjar la mezcla de reacción; (IV) una cantidad catalítica de un catalizador para la producción del uretano a partir del poliester y del poliisocianato; (V) una cantidad secundaria de un agente tensioactivo sulfónico que es un compuesto orgánico líquido, insoluble en agua que tiene al menos 18 átomos de carbono y al menos un grupo de ácido sulfónico unido con el carbono, representado por la fórmula:

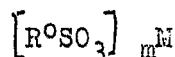


o al menos un grupo de sal de amonio, de metal alcalino o de metal alcalino térreo derivado de dicho grupo de ácido sulfónico; y (VI) una cantidad secundaria de un agente tensioactivo de copolímero en bloque de siloxano-policioxialcoholeno que tiene un peso molecular entre 600 y 17.000, un contenido en siloxano entre 14 y 40% en peso basado sobre el



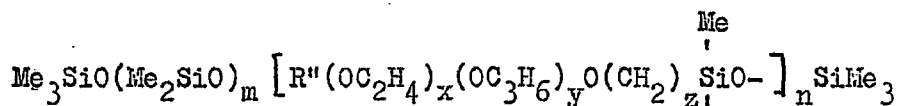
peso del copolímero y un contenido en oxietileno de al menos 75% en peso basado sobre la cantidad total de grupos oxialcohileno en el copolímero.

5 2.- El procedimiento de la reivindicación 1 en que el agente tensioactivo sulfónico es un compuesto orgánico líquido, insoluble en agua que tiene la fórmula:



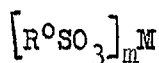
10 en la que  $R^{\circ}$  es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene al menos 18 átomos de carbono, M es un catión seleccionado del grupo que consiste en los cationes hidrogeno,  $NR^{\circ\circ}_4$ , metal alcalino y metal alcalino térreo,  $R^{\circ\circ}$  es hidrogeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, y m es la valencia del catión representado por M.

15 3.- El procedimiento de la reivindicación 1 en que el agente tensioactivo de copolímero en bloque de siloxano-polioxialcohileno tiene la fórmula:



20 en la que m tiene un valor entre 0 y 20 inclusive, n tiene un valor entre 1 u 10 inclusive, x tiene un valor desde al menos 4, y tiene un valor entre 0 y 6 inclusive, z tiene un valor entre 2 y 3 inclusive y  $R''$  es un grupo alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive y "Me" es un grupo metilo ( $CH_3$ ).

25 4.- El procedimiento de la reivindicación 1 en que el agente tensioactivo sulfónico es un compuesto orgánico líquido insoluble en agua que tiene la fórmula:



30 en la que  $R^{\circ}$  es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene al menos 18 átomos de carbono, M es un catión selecciona-



do del grupo que consiste en los cationes hidrogeno,  $NR^{OO}_4$ , metal alcalino y metal alcalino térreo,  $R^{OO}$  es hidrogeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, y m es la valencia del catión representado por M y en que el agente tensioactivo de copolímero en bloque tiene la fórmula:

5

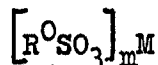
$$Me_3SiO(Me_2SiO)_m \left[ R''(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_yO(CH_2)_z \overset{Me}{\underset{|}{SiO-}} \right]_n SiMe_3$$

10 en la que m tiene un valor entre 0 y 20 inclusive, n tiene un valor entre 2 y 10 inclusive, x tiene un valor desde al menos 4, y\_ tiene un valor entre 0 y 5 inclusive, z tiene un valor entre 2 y 3 inclusive, y R'' es un grupo alconilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono inclusive y "Me" es un grupo metilo (CH<sub>3</sub>).

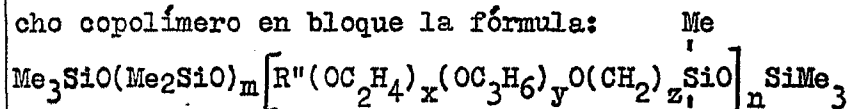
15 5.- Un procedimiento para producir una espuma de poliester uretano flexible, comprendiendo dicho procedimiento esponjar y hacer reaccionar en una única operación una mezcla de reacción de: (I) una resina de poliester que tiene un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula, que tiene un índice de hidroxilo entre 45 y 150, y que no tiene enlaces multiples alifaticos de carbono a carbono; (II) un diisocianato de tolueno, estando presentes en la mezcla dicho poliester y dicho diisocianato, tomados conjuntamente, en una cantidad principal y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano; (III) agua en 20 una cantidad secundaria suficiente para esponjar la mezcla de reacción; (IV) una cantidad catalítica de un catalizador de amina para la producción del uretano a partir del poliester y del poliisocianato; (V) una cantidad secundaria de un agente tensioactivo sulfónico líquido insoluble en agua, 25 que es una mezcla de compuestos que tienen cada uno la fór-

30

mula:



en la que R<sup>O</sup> es un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene al menos 18 átomos de carbono, M es un catión de metal alcalino, y m es 1; y (VI) una cantidad secundaria de un agente tensioactivo de copolímero en bloque de siloxano-polioxialcoholeno que tiene un peso molecular entre 3000 + 4000, un contenido en siloxano de 23 a 27% en peso basado sobre el peso del copolímero y un contenido en oxietileno de al menos 75% en peso basado sobre la cantidad total de grupos oxialcoholeno en el copolímero, teniendo dicho copolímero en bloque la fórmula:



en la que m tiene un valor entre 0 y 20 inclusive, n tiene un valor entre 1 y 10 inclusive, x tiene un valor desde al menos 4, y tiene un valor entre 0 y 6 inclusive, z tiene un valor entre 2 y 3 inclusive y R'' es un grupo alcohol que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono inclusive y "Me" es un grupo metilo (CH<sub>3</sub>).

6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente de expansión es agua.

7.- Un procedimiento para producir una espuma de poliéster uretano flexible.

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



Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

JUL 1967

Madrid,

P.A.

*Alberto de Ezpeleta*  
Alberto de Ezpeleta  
Por Juntas