

339954



S/Ref.: 12354/DC 1355 28

N/Ref.: O.G. 14.873/mcl.

339954

PATENTE DE INVENCION:

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ESPUMAS RIGIDAS DE POLIURETANO".

- - - - -

Solicitante: La Sociedad norteamericana: DOW CORNING CORPORATION,
domiciliada en MIDLAND, ESTADO DE MICHIGAN (U.S.A.)

- - - - -

Inventor: Loren Andrew Haluska.

- - - - -



La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la producción de espumas rígidas de poliuretano.

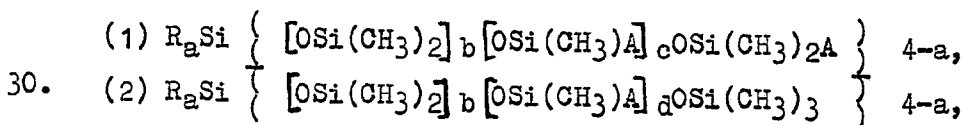
- Una de las industrias que se han desarrollado más rápidamente en el curso de estos últimos decenios ha sido la relativa a
5. los productos formados por materiales alveolares. Estos productos alveolares han hallado numerosas aplicaciones diversas tales como en los filtros para cigarrillos, filtros para sistemas de acondicionamiento de aire, filtros de combustible, materiales de aislamiento térmico y criogénico, materiales de aislamiento fónico, so-
 10. portes estructurales y dimensionales, estructuras estratificadas, embalajes protectores para artículos frágiles, candelabros, soportes para adornos de mesa (centros de mesa), adornos para árboles de navidad y juguetes. Los productos alveolares se identifican generalmente como los productos que son de un tipo flexible o de tipo
 15. rígido, y pueden ser de una cualquiera de las clases químicas fundamentales de espumas muy conocidas en esta técnica. Cada clase química de espuma no solo presenta su problema peculiar, sino que además cada tipo de espuma (flexible o rígida) dentro de esta clase presenta sus propios problemas. Para complicar aún más el cuadro,
 20. la utilización peculiar que se desea dar a la espuma implica también habitualmente unas consideraciones especiales.

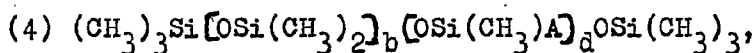
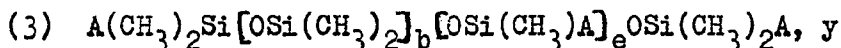
- Como se ha indicado más arriba, la presente invención se refiere a las espumas de poliuretano del tipo rígido. La presente invención tiene por objeto facilitar un procedimiento perfeccionado para la producción de espumas rígidas de poliuretano. Otro objeto de la invención es proporcionar un aditivo útil para la producción de espumas rígidas de poliuretano. Otro objeto más de la invención es proporcionar un aditivo y un procedimiento gracias a los cuales es posible producir de una manera regular unas espumas
- 25.
 30. rígidas de poliuretano con alvéolos finos uniformes que comprende



- un elevado porcentaje de alvéolos cerrados en una gran variedad de condiciones de producción. Otro objeto más es proporcionar un aditivo y un procedimiento para producir espumas rígidas de poliuretano adaptables a un amplio campo de condiciones y sistemas de formación de espuma, comprendiendo tanto los sistemas denominados "por un solo golpe" como los sistemas de prepolimeros. Otro objeto más es proporcionar un aditivo y un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano que son superiores para aplicaciones del tipo "expandido in situ" a causa de una excelente fluidez.
5. Otras ventajas del aditivo y del procedimiento de la presente invención comprenden la estabilidad hidrolítica y química durante el almacenaje o de las mezclas con la mayor parte de los sistemas; -- una mejor compatibilidad con los ingredientes de la espuma, incluidos los aditivos como agentes de estabilización de la viscosidad y agentes ignífugos; una mejor miscibilidad por conservación de una mayor cantidad de agentes espumantes perfluorohidrocarburos en las mezclas; y una facilidad de manipulación comprendiendo una ventaja sa baja viscosidad ideal para la maquinaria de producción. Otros - objetos y ventajas de la invención se deducirán también de la descripción expuesta a continuación.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

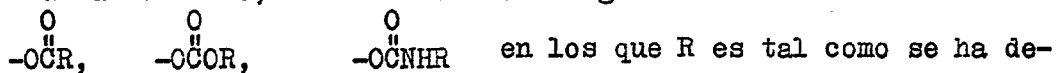
Más particularmente, la presente invención se refiere a un perfeccionamiento introducido en un procedimiento de producción de una espuma rígida de poliuretano que consiste en mezclar juntos un polimero elegido entre los poliésteres hidroxilados y los poliéteres hidroxilados, un poliisocianato orgánico, un catalizador y un agente espumante consistiendo el perfeccionamiento en incorporar un compuesto escogido entre los silixanos que presentan las siguientes fórmulas desarrolladas medias





fórmulas en las que R es un radical de hidrocarburo exento de no saturación alifática y contiene de 1 a 10 átomos de carbono, A -

5. es un radical de la estructura $-D(OC_2H_4)_fG$ en la que D es un radical alcohileno, G es un radical elegido entre los radicales ---



finido más arriba, f tiene un valor medio de 9 a 30, a tiene un valor medio de 0 a 1, b tiene un valor medio de 6 a 192, c tiene

10. un valor medio de 0 a 30, d tiene un valor medio de 3 a 30, y e tiene un valor medio de 1 a 30, estando comprendida la relación entre las mallas $OSi(CH_3)_2$ y las mallas $OSi(CH_3)A$ y/o las mallas $OSi(CH_3)_2A$ en el siloxano entre 2:1 y 6:1.

15. Las materias hidroxiladas y los posisisocianatos que se hacen reaccionar para formar el polímero de uretano, el catalizador para provocar la reacción y el agente espumante para producir espuma en la mezcla son unas materias muy conocidas por los técnicos en la especialidad. Como estas materias no constituyen la esencia de la invención, y como existen por otra parte en numerosos puntos listas y descripciones detalladas de estas materias, no se describirán más aquí.

20. Los siloxanos utilizados aquí, que constituyen los aditivos de la presente invención, son unos compuestos nuevos. Estos siloxanos pueden prepararse fácilmente por procedimientos muy conocidos. Por ejemplo, se pueden preparar haciendo reaccionar el siloxano que contiene los - SiH apropiados con el polietileno-glicol apropiado que tenga un grupo alifático no saturado en posición terminal en un extremo y un grupo apropiado de bloqueo de cadena en el otro extremo, conduciéndose la reacción en presencia de un catalizador de platino en un disolvente apropiado. Aunque este tipo de reacción sea generalmente muy conocido para el

339954



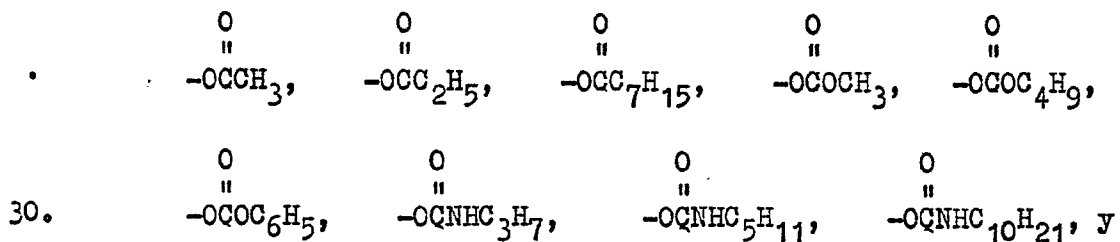
técnico en la materia, la preparación de los siloxanos de la presente invención se ilustrará más detalladamente en los ejemplos.

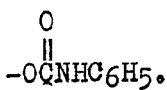
Los siloxanos que permiten alcanzar los fines de la presente invención son relativamente poco numerosos, como se verá --
5. por las fórmulas dadas anteriormente, Así, a excepción de los grupos R y A, aproximadamente todos los sustituyentes de los átomos de silicio deben ser radicales metilo.

El grupo R de las fórmulas (1) y (2) puede ser cualquier radical de hidrocarburo exento de no saturación alifática que con-
10. tenga de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo, R puede ser un radical alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo o aralcoholo. Así, R puede ser un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo terc-butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, ciclo-
15. pentilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, tolilo, xililo, mesitilo, t-butilfenilo, bencilo, 2-fenil-etilo, ó 2-fenilpropilo.

El radical A de las fórmulas indicadas anteriormente debe tener la estructura $-D(OC_2H_4)_fG$. En esta estructura, D es un radical alcoholeno cualquiera. Por ejemplo, D puede ser un radical metileno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, hexileno, octileno, dodecileno, octadecileno, ó triacontileno. Preferentemen-
20. te, D contiene de 3 a 18 átomos de carbono.

En la estructura A, el radical G puede ser un radical --
aciloxi $(-\overset{O}{\parallel}CR)$, de éster carbonato $(-\overset{O}{\parallel}COR)$ ó de isocianato ---
($-\overset{O}{\parallel}NHR$). Entre ellos, se prefiere los radicales aciloxi y de isocianato, especialmente estos últimos. Ejemplos típicos peculiares
25. del grupo G son los siguientes:





Los valores de los diversos índices a, b, c, d, e, y f, han sido especificados más arriba y definen los límites de las diferentes porciones de los copolímeros con el fin de poder conseguir las ventajas y finalidades de la presente invención.

Los siguientes ejemplos no limitativos mostrarán perfectamente como puede llevarse a la práctica la presente invención.

Salvo indicación en sentido contrario, todas las partes y todos los porcentajes son en peso, y todas las viscosidades son medidas a 25°C.

EJEMPLO I:

Se introduce en un matraz 77,1 g. de $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_7$ $[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{H}]_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, 175 g. de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCNHC}_2\text{H}_5$, 42,8 gr. de n-propanol, 42,8 g. de tolueno y 0,6 cm³ de una solución al 2% de platino bajo forma de ácido cloroplatínico en el isopropanol. Dicha mezcla se calienta entre 78 y 95°C durante 30 minutos aproximadamente, se filtra y seguidamente se somete a un desgarramiento a 149°C bajo una presión de 4 mm. de mercurio. El producto:

$(\text{CH}_3)_3\text{-Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_7[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCNHC}_2\text{H}_5]_3\text{---OSi}(\text{CH}_3)_3$, tiene una viscosidad de 279 cst, un índice de refracción de 1,4499 y una densidad de 1,079.

EJEMPLO II:

Se repite el modo operatorio del ejemplo I, a excepción de que se utilizan 83,4 g. del siloxano $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_9[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{H}]_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, y que la reacción se conduce entre 85 y 110°C.

El producto:

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_9[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCNHC}_2\text{H}_5]_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, tiene una viscosidad de 322 cst, un índice de refracción de 1,4487, y una densidad de 1,067.

EJEMPLO III:

339954



Se repite el modo operatorio del ejemplo I, a excepción de que se utilizan 73,7 g. del siloxano $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{13}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{H}]_5\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, 41,4 g. del n-propanol y del tolueno, que la reacción se conduce entre 90 y 99°C y que la mezcla se somete a un desgarramiento a 151°C bajo una presión de 5 mm. El producto $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{13}[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{O}^{\text{H}}\text{NHC}_2\text{H}_5]_5\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, tiene una viscosidad de 545 cst, un índice de refracción de 1,4510 y una densidad de 1,074.

EJEMPLO IV:

10. Se introduce en un matraz 84,2 g. de $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_9[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{H}]_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, 188,7 g. de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{14}\text{O}^{\text{H}}\text{CH}_3$, 45,4 g. de n-propanol, 45,4 g. de tolueno y 0,6 cm³ de una solución al 2% de platino (bajo forma de ácido cloroplatínico) en el isopropanol. Dicha mezcla se calienta entre 80 y 95°C durante 30 minutos —

15. aproximadamente, se filtra, y seguidamente se somete a un desgarramiento a 160°C bajo una presión de 6 mm. de mercurio. El producto, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_9[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{14}\text{O}^{\text{H}}\text{CH}_3]_3\text{OSiMe}_3$ tiene una viscosidad de 216 cst, un índice de refracción de 1,4480, y una densidad de 1,073.

20. EJEMPLO V:

Quando los siloxanos y los compuestos no saturados indicados más arriba se ponen en reacción según el modo operatorio de los ejemplos precedentes, se obtiene el producto indicado.

El resultado aparece en la Tabla I indicada a continuación.

25. ción.

EJEMPLO VI:

Una mezcla de 193,3 partes de un poliéter de sucrosa, -- 76,3 partes de monofluorotriclorometano, 3,1 partes de una solución a 33% de trietilenodiamina en el dipropilenglicol, y 2,1 partes --

30. de dimetilaminoetanol se echa en un recipiente de 0,946 litros.

339954



Se añade seguidamente 2,0 partes del aditivo siloxano de la presente invención, después de lo cual se añade diisocianato de tolueno bruto a razón de una cantidad equivalente a 105% de los grupos hidroxilos en el poliéter (es decir que se añade un exceso de 5% de isocianato). Los ingredientes antes indicados se mezclan manualmente en un mezclador Hamilton Beach del tipo para malta montado sobre un banco de perforadora de columna. La duración de la mezcla es de 5 segundos a 2200 vueltas por minuto.

- Para evaluar las características de las espumas rígidas de uretano preparadas de acuerdo con la presente invención, inmediatamente después de la preparación (arriba indicada), se vierten en un molde en forma de "L" que tenga una base de 26,67 cm. por 38,1 cm. y una rama vertical de 26,67 cm. por 60,96 cm., la base y la rama tienen ambas una profundidad de 2,54 cm. Se reviste el molde interiormente con una hoja de tejido revestida de politetrafluoretileno e impregnada de una capa fina de cera en pasta para el desgarramiento. En el extremo anterior del molde, se encuentra una tapa articulada de 7,62 cm. que permite verter los ingredientes de la espuma. Se vierten los ingredientes en el molde en un período de 5 segundos, se cierra inmediatamente la tapa y se echa el cierre de la misma, se deja que suban las espumas y se dejan endurecer durante 10 minutos aproximadamente antes de extraerlas. Los recipientes de 0,946 litro conteniendo la espuma en exceso se pesan después del vertido, para cerciorarse de que todos los paneles comprenden la misma carga o la misma cantidad de materia.

En el molde en forma de "L", la espuma debe avanzar horizontalmente a lo largo de la base del molde, efectuar un giro de 90° en una esquina, y avanzar seguidamente en sentido vertical. La estrechez del molde y el cizallamiento en el lugar curva

339954 28



do tienen sobre la masa de espuma que sufre unos efectos que simulan las condiciones de utilización en caso de colada in situ. Una vez endurecida la espuma, se extrae del molde y se corta verticalmente por el centro. Se mide en primer lugar la altura a la que ha subido la espuma. Una mitad se corta a continuación horizontalmente a 8,9 cm. por encima de la base. En este punto, se observan las líneas de flujo máximo (estriaciones) y se evalúan. Se evalúa también el grosor de los alveólos de la espuma. Se utiliza la siguiente escala en las evaluaciones.

10.	<u>Evaluación numérica</u>	<u>Alveólos</u>	<u>Líneas de flujo</u>
	10	Muy finos	Nada
	9		
	8	Finos	Poco numerosas
	7		
15.	6	Bastante gruesos	En número medio
	5		
	4	Gruesos	Numerosas
	3		
	2	Muy gruesos	Muy numerosas
20.	1		

Se utilizan los aditivos siloxanos indicados a continuación en la composición y el procedimiento antes indicado para formar las espumas rígidas de uretano.

25. (A) El siloxano del ejemplo II.
 (B) El siloxano del ejemplo III.
 (C) El siloxano del ejemplo IV.
 (D) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{10} \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12} \overset{\text{O}}{\text{OCNH}_2\text{H}_5} \right]_4^-$
 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
 (E) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_{12,67} \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12} \overset{\text{O}}{\text{OCNH}_2\text{H}_5} \right]_4^-$
 $\overset{\text{O}}{\text{OCNH}_2\text{H}_5} \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
- 30.



28 ABR 1954

339954

11

TABLE I

	Siloxano	Compuesto no saturado	Producto
5.	$\text{CH}_3\text{Si} \left\{ \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \right]_8 \left[\text{OSi}(\text{CH}_3) \right] \right\}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_9 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{NH} \text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{Si} \left\{ \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \right]_8 \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_4 \right] \right\}$
10.	$\text{H} \left]_3 \text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \text{H} \right\} 3$		$(\text{OC}_2\text{H}_4)_9 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{NH} \text{C}_3\text{H}_7 \left]_3 \text{OSi}(\text{CH}_2)_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_9 \right\} 3$
15.	$\text{Si} \left\{ \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \right]_{20} \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{H} \right]_5 \right\}$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_2 5 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{Si} \left\{ \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_3)_2 \right]_{20} \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_6(\text{OC}_2\text{H}_4)_2 5 \right] \right\}$
20.	$\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \text{H} \right\} 4$		$\text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C}_2\text{H}_5 \left]_5 \text{OSi}(\text{CH}_2)_6(\text{OC}_2\text{H}_4)_2 5 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C}_2\text{H}_5 \right\} 4$
25.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \left\{ \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \right]_{35} \left[\text{OSi}(\text{CH}_3) \right] \right\}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_4 18 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \left\{ \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_3)_2 \right]_{35} \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}} \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \right] \right\}$
30.	$\text{H} \left]_9 \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \right\} 3$		$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_4 18 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{CH}_3 \left]_9 \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \right\} 3$
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHSi} \left\{ \left[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2 \right]_{50} \left[\text{OSi} \right] \right\}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_4 10 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHSi} \left\{ \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_3)_2 \right]_{50} \left[\overset{\text{CH}_3}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_3 \right] \right\}$
	$(\text{CH}_3)_2 \text{H} \left]_{10} \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \right\} 3$		$(\text{OC}_2\text{H}_4)_4 10 \text{O} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \left]_{10} \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \right\} 3$

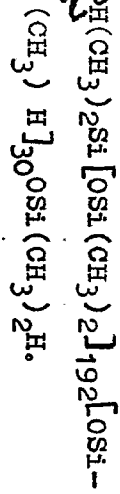
.../...



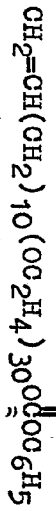
339954

- 12 -

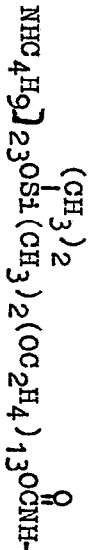
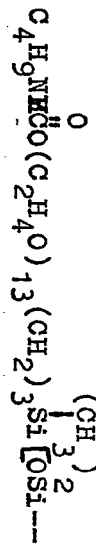
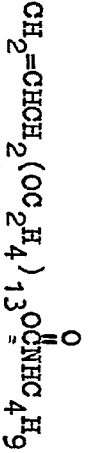
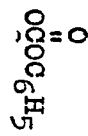
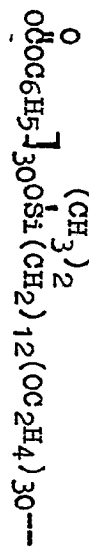
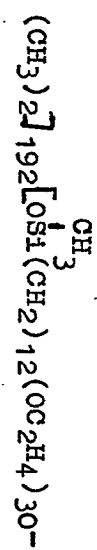
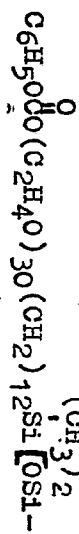
Siloxano



Compuesto no saturado



Producto



5.

10.

15.

20.

25.

30.

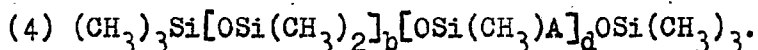
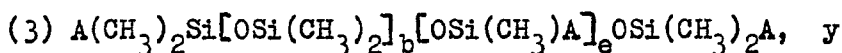
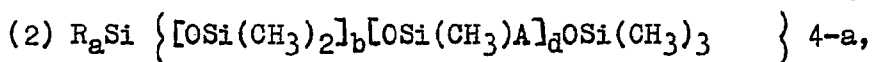
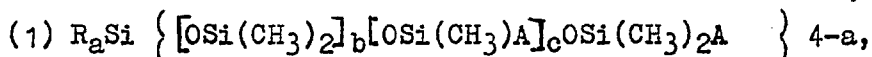


N O T A

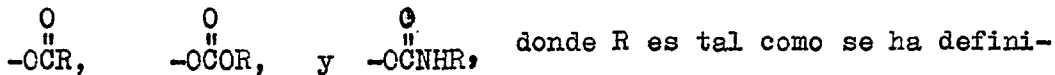
La Patente de Invención que se solicita por veinte -- años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, debe-- rá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ESPUMAS RIGIDAS DE POLIURETANO", con Prioridad de la Demanda de Patente en U.S.A. nº 546.548, de fecha 2 de Mayo de 1.966, según las característi-- cas esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1ª.- Procedimiento de produccion de espumas rígidas de poliuretano, en el que se mezclan juntos un polímero escogido en tre los poliésteres hidroxilados y los poliéteres hidroxilados, un polisocianato orgánico, un catalizador y un agente espumante, caracterizado porque se incorpora a la mezcla un compuesto elegi do entre los siloxanos que tienen las siguientes fórmulas desa-- rrolladas medias:



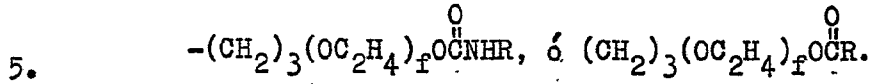
20. fórmulas en las que R es un radical de hidrocarburo exento de no-- saturación alifática y contiene de 1 a 10 átomos de carbono, A es un radical de la estructura $-D(OC_2H_4)_fG,$ en la que D es un radi-- cal alcohileno, G es un radical elegido entre los radicales ----



25. do más arriba, f tiene un valor medio de 9 a 30, a tiene un valor medio de 0 a 1, b tiene un valor medio de 6 a 192, c tiene un va-- lor medio de 0 a 30, d tiene un valor medio de 3 a 30, y e tiene un valor medio de 1 a 30, la relación entre las mallas $OSi(CH_3)_2$ y las mallas $OSi(CH_3)A$ y/o $OSi(CH_3)_2A$ en el siloxano está com---
30. prendida entre 2:1 y 6:1.



2ª.- Procedimiento de producción de espumas rígidas - de poliuretano, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque A es un radical de la estructura:



3ª.- Procedimiento de producción de espumas rígidas - de poliuretano, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque f es 12 aproximadamente y R es C₂H₅.

10. 4ª.- PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ESPUMAS RIGIDAS - DE POLIURETANO.

Según queda sustancialmente descrito en la presente - Memoria, que consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 28 de Abril de 1.967

DOW CORNING CORPORATION.

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERO

P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera