

P.- 40.051

361152

S-7103-S

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I, P, G,
CLAVE C-08-
CLASE G

9 ENE 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESPUMA FLEXIBLE DE URETANO DE POLIESTER" (Clase Internacional C08g)

2.1.69.



Las espumas flexibles de uretano de poliéster son producidas convencionalmente haciendo reaccionar un poliéster, que contiene grupos hidroxilo, y poliisocianatos, en presencia de agentes de expansión, catalizadores amínicos y agentes tensioactivos orgánicos (por ej. amidas y sulfatos de ésteres). Los agentes tensioactivos son denominados "emulsionantes" y sirven para estabilizar la espuma. Por medio de estos procedimientos es difícil producir espumas de densidad relativamente baja (por ej. espumas que tienen densidades inferiores a aproximadamente 32 g/dm³) o espumas de alta densidad (por ej. espumas que tienen densidades superiores a aproximadamente 64 gramos por decímetro cúbico) que tengan una estructura celular fina uniforme. Además, es difícil producir espumas de alta densidad sin una contracción no deseable de la espuma. Parece que estas dificultades para producir espumas de baja y alta densidad son atribuibles, al menos en parte, a los emulsionantes empleados.

Otras dificultades encontradas en la producción de espumas flexibles de uretanos de poliéster por los medios convencionales provienen del hecho de que las espumas son muy sensibles a los esfuerzos o fatigas durante su producción. Como resultado, si las espumas son sometidas accidentalmente a un esfuerzo (por ej. al sufrir sacudidas o vibraciones a su paso por las correas transportadoras corrientemente usadas para transportar los "bollos" de espuma durante su producción), tienen lugar resquebrajamientos en la espuma, especialmente en los costados del "bollo".

En tanto en cuanto las anteriores dificultades

30
2.1.69.



en la producción de espumas flexibles de uretanos de poliéster pueden atribuirse a los agentes tensioactivos orgánicos (emulsionantes) empleados, podría ser que, al menos algunos de los problemas, pudieran ser solucionados substituyendo lo agentes tensioactivos orgánicos por copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno. Parece que esta substitución sería factible, ya que estos copolímeros de bloque han sido empleados como estabilizantes de la espuma, con resultados satisfactorios, en la producción de otros tipos de espumas de uretano (por ej. las espumas de uretano de poliéster y ciertas espumas rígidas de uretano de poliéster). No obstante, que se sepa, la simple substitución de los agentes tensioactivos orgánicos por varios copolímeros de siloxano-oxialcoholeno en las mezclas de reacción convencionales empleadas para producir espumas flexibles de uretanos de poliéster, no ha tenido éxito comercialmente, ya que no han sido producidas con ello espumas completamente satisfactorias (por ej. las espumas tienen direcciones de alta compresión).

Esta invención está basada, en parte, en el descubrimiento de que las dificultades antes descritas en la producción de espumas flexibles de uretanos de poliéster pueden ser resueltas empleando, en combinación, ciertos agentes tensioactivos orgánicos aniónicos y ciertos copolímeros de bloque de siloxano-polioxialcoholeno, como estabilizantes de la espuma, durante la producción de las mismas. Más particularmente, esta invención proporciona un procedimiento para fabricar una espuma flexible de uretano de poliéster, procedimiento que comprende expandir y hacer reaccionar, en una sola operación, una mezcla de

30
3.1.69.



reacción que comprende:

(I) una resina de poliéster que tiene un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula, y que tiene un índice de hidroxilo de desde 45 hasta 150;

5 (II) un poliisocianato, estando presentes en la mezcla dicho poliéster y dicho poliisocianato, tomados conjuntamente, en una proporción principal, y en la proporción relativa requerida para producir el uretano;

10 (III) un agente de expansión en una proporción pequeña suficiente para expandir la mezcla de reacción;

(IV) una proporción catalítica de un catalizador para la producción del uretano a partir del poliéster y el poliisocianato;

15 (V) una proporción pequeña de un estabilizante tensioactivo orgánico aniónico para la espuma, que es soluble en dicha resina de poliéster a temperatura ambiente, y que es capaz de disminuir la tensión superficial de dicha resina de poliéster al menos en 5 dinas por centímetro al ser disuelto en ella, y que no es un sulfonato ni ácido sulfónico soluble en agua, y

20 (VI) una proporción pequeña de un estabilizante tensioactivo de copolímero de bloque de siloxano-polioxialcohileno para la espuma, que tiene un peso molecular desde 600 a 17.000, un contenido de siloxano de 14 a 40 por ciento en peso, con respecto al peso de copolímero, y un contenido de oxietileno de al menos 75 por ciento en peso, con respecto a la cantidad total de grupos de oxialcohileno en el copolímero.

30
3.1.69.

Los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos



empleados en esta invención son solubles en la resina de poliéster a temperatura ambiente, y son capaces de disminuir la tensión superficial de la resina de poliéster al menos en 5 dinas por centímetro al ser disueltos en la resina. Preferiblemente, el agente tensioactivo orgánico es soluble en la resina de poliéster, a temperatura ambiente, en la proporción de al menos 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de la resina (y más deseablemente en la proporción de al menos 0,3 partes en peso por 100 partes en peso de la resina). Estos agentes tensioactivos son, generalmente, aún más solubles en la resina de poliéster a temperaturas elevadas. Preferiblemente, el agente tensioactivo orgánico es capaz de disminuir la tensión superficial de la resina de poliéster al menos en 10 dinas por centímetro al ser disueltos en la resina. Cuando se mezclan con las resinas ciertos compuestos que son insolubles en las resinas de poliéster, pueden flotar sobre su superficie y producir una disminución aparente de la tensión superficial de la resina. Estos compuestos no son útiles en esta invención, que requiere agentes tensioactivos que se disuelven en la resina, y, en estado disuelto, ejercen un verdadero efecto de disminución de la tensión superficial. Ha de admitirse que, al ser disueltos en la resina, los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos útiles en esta invención pueden no disminuir la tensión superficial de la resina de poliéster en al menos 5 dinas por centímetro a todas las concentraciones. De hecho, un agente tensioactivo que disminuye la tensión superficial de la resina en la proporción antes indicada incluso a una sola concentración entre una concentración de 0,1% en peso y la

30
3.1.69.



concentración de solubilidad máxima del agente tensioactivo en la resina, posee las propiedades activas superficiales deseadas para ser útiles en esta invención.

5 Los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos empleados en esta invención son compuestos orgánicos cuyas moléculas tienen al menos una parte hidrófoba y al me
10 nos una parte hidrófila. Las partes hidrófobas de estos compuestos son grupos de hidrocarburos, ésteres hidrocarbonados o éteres hidrocarbonados, que contienen, por ejemplo, al menos aproximadamente 10 ó 18 átomos de carbonos alifáticos y/o aromáticos, mientras que las partes hidrófilas de estos compuestos son grupos polares (por ej. grupos de sulfato o sulfonato de amonio o metal alcalino, ácido sulfónico, fosfato, persulfato, tiosulfato y sulfonamido). Los agentes tensioactivos pueden ser solubles o in
15 solubles en agua (excepto los sulfonatos y ácidos sulfónicos que son solubles en agua). Así pues, los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos empleados en esta invención incluyen los sulfatos, ácidos alcano sulfónicos, ácidos alcohol-aromático sulfónicos, fosfatos, persulfatos, tiosulfatos, sulfonamidas y ácidos sulfámicos. Son
20 ejemplos ilustrativos de tipos más específicos de los agentes tensioactivos orgánicos empleados en esta invención los ésteres orgánicos de fosfatos, las sales de metales alcalinos de polioxietilenato alcoholfenoles, y los alcohol naftaleno sulfonatos de metales alcalinos. Son
25 adecuados los agentes tensioactivos vendidos con los nombres de "Gafac FE-510", "Gafac IO-529" y "Petro AA".

30 Los agentes tensioactivos aniónicos empleados en esta invención son estabilizantes de espuma para las

30
3.1.69.

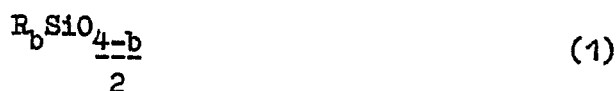


espumas flexibles de uretano de poliéster, y algunos se emplean comercialmente para este objeto.

El agente tensioactivo orgánico aniónico se emplea preferiblemente en esta invención en una proporción de desde 0,07 a 0,30 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla de reacción empleada para producir la espuma. Es deseable que la concentración del agente tensioactivo orgánico no exceda de la concentración de solubilidad del agente tensioactivo en la resina de poliéster, ya que la parte insoluble del agente tensioactivo puede causar ciertas deformaciones.

Como se ha indicado anteriormente, los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno empleados como agentes tensioactivos en esta invención se caracterizan por ciertos pesos moleculares, contenidos de siloxano y contenidos de oxietileno. Siempre que los copolímeros satisfagan estas limitaciones, pueden tener cualquier tipo de estructura y de sustituyentes, dentro de una amplia variedad, y ser aún efectivos en esta invención. Cumpliendo esta especificación, se presenta a continuación una descripción más detallada de algunas de las varias clases de copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno.

Incluidos entre los copolímeros de siloxano-oxialcoholeno que son útiles en esta invención, se encuentran los copolímeros que tienen partes de siloxano (o "bloques") compuestas de grupos de siloxano representados por la fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarbonado monovalente o un

30
3.1.69.



grupo orgánico divalente, y b tiene un valor de 1 a 3 inclusive. Cada uno de los grupos orgánicos divalentes representados por R enlaza una parte de siloxano del copolímero a una parte de oxialcoholeno del mismo. Los grupos representados por R pueden ser iguales o diferentes en cualquier grupo dado de siloxano, o en toda la parte o bloque de siloxano del copolímero, y el valor de b en los varios grupos de siloxano de la parte de siloxano del copolímero puede ser el mismo o diferente. Cada parte de siloxano del copolímero contiene al menos un grupo representado por la fórmula (1) en la que al menos uno de los grupos representados por R es un grupo orgánico divalente.

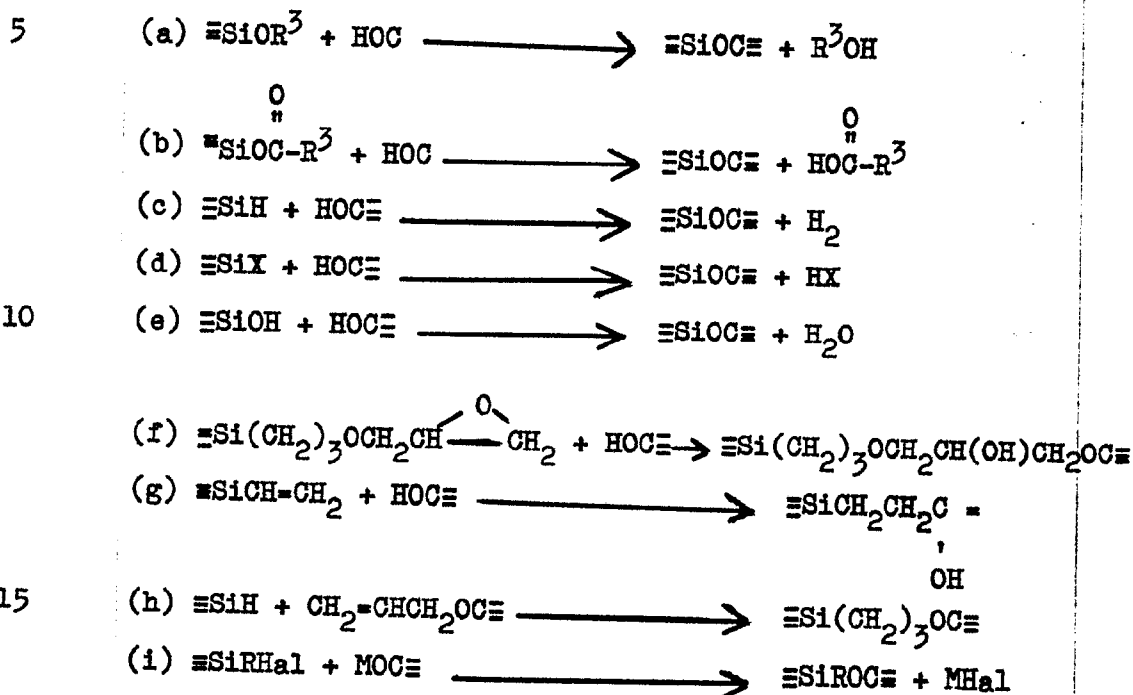
Son ilustrativos de los grupos hidrocarbonados monovalentes representados por R en la fórmula (1) los grupos de alcoholilo (por ej. los grupos metilo, etilo, isopropilo, octilo y dodecilo), los grupos de alquenoilo (por ej. los grupos vinilo y alilo); los grupos de cicloalquenoilo (por ejemplo el grupo ciclohexenoilo); los grupos de arilo (por ejemplo los grupos fenilo y naftilo); los grupos de aralcoholilo (por ejemplo los grupos bencilo y feniletilo); los grupos de alcarilo (por ejemplo, los grupos toluilo y n-hexilfenilo), y los grupos de cicloalcoholilo (por ejemplo, el grupo ciclohexilo). Si se desea, estos 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 implicado en la producción del copolímero de siloxano-oxialcoholeno. Estos copolímeros pueden ser producidos por un número cualquiera de reacciones, dando así

30
3.1.69.



lugar a una variedad de grupos orgánicos divalentes que enlazan la parte de siloxano con la parte de oxialcoholeno del copolímero. Son ejemplos típicos de estas reacciones las siguientes:



En las ecuaciones (a) a (i) anteriores, R^3 representa un grupo de alcoholo o de arilo monovalente, X representa un átomo de halógeno o un grupo amino, tal como NH_2 , NHR^2 y NR_2^2 , donde R^2 es un radical de hidrocarburo monovalente, Hal representa un halógeno, es decir bromo, cloro, flúor o yodo, M es un metal alcalino tal como sodio o potasio, y R es un radical divalente de hidrocarburo, y preferible

20 mente un radical alifático no saturado, tal como etileno, propileno, n-butileno, isoamileno, hexametileno y similares. En las ecuaciones (a) a (i), el grupo situado más a la izquierda que contiene Si representa la parte reactiva del siloxano, mientras que el grupo $\text{HOC}\equiv$ representa un

25 parte reactiva de hidroxilo del poliol orgánico. En las

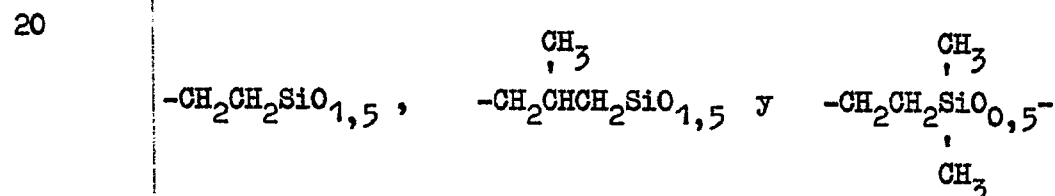
30

3.1.69.



ecuaciones (h) e (i), el grupo que contiene Si, situado más a la izquierda, representa la parte reactiva del siloxano, y los grupos $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}-$ y $\text{MOC}-$ representan polioles en los que algunos de los grupos de hidroxilo han sido sustituidos por grupos de aliloxilo y metaloxilo, respectivamente, para proporcionar grupos reactivos con $\equiv\text{SiH}$ y $\equiv\text{SiR Hal}$, respectivamente.

Son ilustrativos de los grupos divalentes de hidrocarburos representados Por R en la fórmula (1) los grupos de alcohileno (tales como los grupos de metileno, etileno, propileno, butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno y decileno), los grupos de arileno (tales como los grupos de fenileno y p,p'-difenileno), y los grupos de alcarileno (tales como el grupo feniletileno). Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado divalente es un grupo alcohileno que contiene de dos a cuatro átomos de carbono sucesivos. Los grupos de siloxano que contienen grupos hidrocarbonados divalentes son ilustrados por los grupos que tienen las fórmulas:

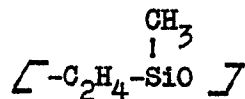


Estos grupos hidrocarbonados divalentes están unidos a un átomo de silicio de la cadena o bloque de siloxano del copolímero por medio de un enlace de silicio-carbono, y a un átomo de oxígeno de la cadena de oxialcohileno del copolímero por medio de un enlace de carbono-oxígeno. Más adelante se describen otros grupos orgánicos divalentes representados por R en la fórmula (1).

30
3.1.69r



Los copolímeros de bloque útiles como agentes tensioactivos en esta invención pueden contener grupos de siloxano representados por la fórmula (1) en la que o bien los mismos grupos hidrocarbonados están unidos a los átomos de silicio (por ej. los grupos de dimetilsiloxilo, difenilsiloxilo y dietilsiloxilo), o bien grupos hidrocarbonados diferentes están unidos a los átomos de silicio (por ej. los grupos metilfenilsiloxilo, feniletilmethylsiloxilo y etilvinilsiloxilo). Estos copolímeros pueden contener uno o más tipos de grupos de siloxano representados por la fórmula (1), siempre que al menos uno de los grupos tenga al menos un sustituyente hidrocarbonado divalente. Como ilustración, en el bloque de siloxano solamente puede haber presentes grupos de etilenometilsiloxilo



o el copolímero puede contener más de un tipo de grupo de siloxano, por ej. el copolímero puede contener tanto grupos de etilenometilsiloxilo como grupos de difenilsiloxilo, o bien el copolímero puede contener grupos de etilenometilsiloxilo, grupos de difenilsiloxilo y los grupos de dietilsiloxilo. Los copolímeros útiles en esta invención pueden contener grupos de siloxano trifuncionales (por ej. grupos de monometilsiloxano, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$), grupos de siloxano difuncionales (por ej. grupos de dimetilsiloxano, $((\text{CH}_3)_2\text{SiO}-)$), grupos de siloxano monofuncionales (por ej. grupos de trimetilsiloxano, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{0,5})$), o combinaciones de estos tres tipos de grupos de siloxano con sustituyen-

30
3.1.69.



tes iguales o diferentes. Según la funcionalidad de los grupos de siloxano, el copolímero puede ser predominantemente lineal o cíclico, o reticulado, o puede tener combinaciones de estas estructuras.

5 La parte de siloxano de los copolímeros de bloque útiles como agentes tensioactivos en esta invención pueden contener grupos orgánicos bloqueadores de los extremos, o terminadores de cadena (telómeros), además de los grupos monofuncionales terminadores de la cadena de siloxano comprendidos por la fórmula (1). Como ilustración, la parte de siloxano puede contener grupos orgánicos bloqueadores de los extremos tales como el grupo hidroxilo, los grupos de ariloxilo (tales como el grupo fenoxilo), los grupos alcóxilo (tales como los grupos metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo), los grupos de aciloxilo (tales como los grupos de acetoxilo), y similares.

10
15
20 La parte de siloxano de los copolímeros de bloque útiles en esta invención puede contener, además de los grupos representados por la fórmula (1), grupos de siloxano representados por la fórmula:



25 en la que R tiene el significado definido en la fórmula (1), e tiene un valor de 0 a 2, f tiene un valor de 1 a 2 y (e+f) tiene un valor de 1 a 3 inclusive.

30 Las partes o "bloques" de oxialcoholeno de los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno empleados como agentes tensioactivos en esta invención, están com-

3.1.69.



puestas de grupos de oxialcoholeno representados por la fórmula



5 en la que R' es un grupo de alcoholeno, siempre que al me
nos el 75% en peso de los grupos de oxialcoholeno sean
grupos de oxietileno. Preferiblemente, cada uno de los
bloques de oxialcoholeno contiene al menos cuatro grupos
de oxialcoholeno. Son ejemplos de los grupos de oxialcoholeno representados por la fórmula (2) los grupos de oxie-
10 tileno, oxipropileno, oxi-1,4-butileno, oxi-1,5-amileno,
oxi-2,2-dimetil-1,3-propileno, oxi-1,10-decileno, y simi-
lares. La parte de oxialcoholeno de los copolímeros puede
contener más de uno de los varios tipos de grupos de oxial-
15coholeno representados por la fórmula (2), siempre que al
menos el 75% en peso de los grupos de oxialcoholeno sean
grupos de oxietileno. Como ilustración, los bloques de
oxialcoholeno pueden contener, o sólo grupos de oxietileno,
o tanto grupos de oxietileno como grupos de oxipropileno,
20 u otras combinaciones de grupos de oxietileno y los otros
varios tipos de grupos de oxialcoholeno representados por
la fórmula (2).

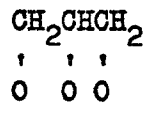
La parte de oxialcoholeno de los copolímeros
de bloque empleados en esta invención puede contener va-
rios grupos orgánicos de final de cadena o terminadores de
25 cadena. Como ejemplo, los bloques de oxialcoholeno pueden
contener grupos bloqueadores de los extremos de cadena ta-
les como el grupo hidroxilo, el grupo ariloxilo (tal como
el grupo fenoxilo), los grupos alcoxilo (tales como los
grupos de metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo), gru-

30
3.1.69.



pos de alqueniloxilo (tales como los grupos de viniloxilo y de aliloxilo). Un grupo único puede servir también como grupo bloqueador de extremo de cadena para más de una cadena de oxialcoholeno. El grupo gliceroxilo, por ejemplo,

5



10

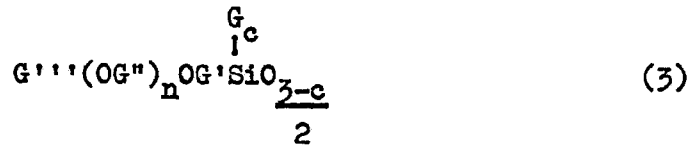
puede servir como grupo de bloqueo de los extremos para tres cadenas de oxialcoholeno. También los grupos de trihidrocarbilsiloxilo (por ej. los grupos de trimetilsiloxilo) pueden ser bloqueadores de los extremos de las cadenas de oxialcoholeno.

15

Las siguientes clases de compuestos se encuentran entre los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno útiles en esta invención:

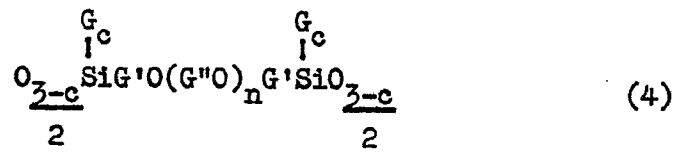
(A) Copolímeros que contienen al menos una unidad que está representada por la fórmula

20



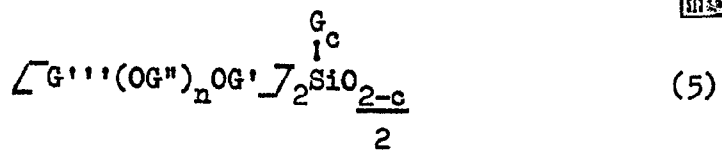
(B) Copolímeros que contienen al menos una unidad representada por la fórmula

25



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

3.1.69.



5 En las fórmulas (3), (4) y (5) anteriores, G es un radical monovalente de hidrocarburo, G' es un radical divalente de hidrocarburos, G'' es un radical de alcoholeno que contiene al menos dos átomos de carbono, G''' es un átomo de hidrógeno o un radical monovalente de hidrocarburo des-

10 provisto de insaturación alifática, 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 fórmula (5). En las fórmulas (3), (4) y (5), G puede representar radicales iguales o diferentes, n tiene preferiblemente un valor de

15 4 a 30 inclusive, y G'' puede representar radicales iguales o diferentes, es decir, el grupo (OG'')_n puede representar, por ejemplo, los grupos: -(OC₂H₄)_p-, -(OC₂H₄)_p(OC₃H₆)_q-, -(OC₂H₄)_p-(OC₈H₁₆)_q-, donde p y q son enteros.

Los radicales monovalentes de hidrocarburo re-

20 presentados por G y G''' en las fórmulas (3), (4) y (5) pueden ser cualquiera de los grupos monovalentes hidrocarbónicos incluidos anteriormente en la definición de R para la fórmula (1). Los radicales divalentes de hidrocarburos representados por G' en las fórmulas (3), (4) y (5) pueden ser cualquiera de los grupos divalentes hidrocarbonados incluidos anteriormente en la definición de R para la

25 fórmula (1). Son ilustrativos de los radicales de alcoholeno que contienen al menos dos átomos de carbono representados por G'' en las fórmulas (3), (4) y (5) los radicales de etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,6-hexile-

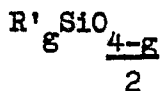
30

3.1.69.



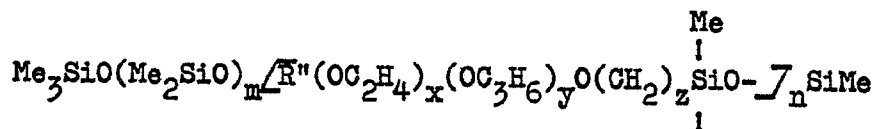
no, 2-etilhexileno-1,6- y 1,12-dodecileno.

Una clase preferida de los copolímeros de siloxano-oxialcoholeno que son útiles en esta invención son los que están compuestos tanto de grupos representados por las fórmulas (3), (4) ó (5) como de grupos representados por la fórmula



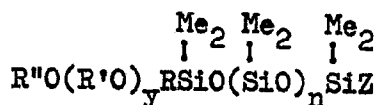
en la que R' es un grupo monovalente hidrocarbonado tal como ha sido definido anteriormente para R en la fórmula (1), y g tiene un valor de 1 a 3 inclusive.

Los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno que son especialmente adecuados para su empleo como agentes tensioactivos en esta invención son los que tienen la fórmula



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 de 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 (CH₃).

Otra clase de copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno que son útiles en esta invención son los representados por la fórmula:



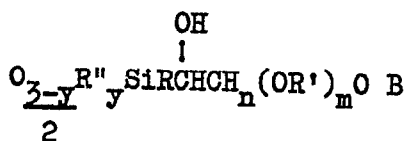
3.1.69.



9

En esta última fórmula, R" es un átomo de hidrógeno o un radical de hidrocarbilo, hidrocarbonoxilo, acilo, trihidrocarbilsililo o carbamilo monovalente hidrocarbonado; R' es un radical de alcoholeno 2; γ es un número entero, y R es un radical divalente hidrocarbonado no aromático, un radical divalente de hidrocarburo no aromático sustituido por hidroxilo, un radical acílico divalente no aromático derivado de un ácido monocarboxílico, o un radical divalente de hidroxí-éster no aromático; R está unido al silicio a través de un enlace de carbono-silicio; n es 0 o un número entero positivo; y Z es un radical de hidrocarbilo, un radical de hidrocarbonoxilo (es decir, $R(OR')_yOR''$, donde R, R' y R" son como han sido definidos anteriormente), o un radical de la fórmula $-ASiB_z$, en la que A es un radical divalente de hidrocarburo y B es un radical de hidrocarbilo o de trihidrocarbilsiloxilo.

Una clase más de los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno que son útiles en esta invención son los que contienen el grupo representado por la fórmula:



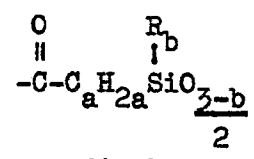
donde R' es un átomo de hidrógeno o un radical monovalente de hidroxicarbonoxilo, un radical monovalente de hidrocarburo, un radical monovalente de halohidrocarburo, o un radical monovalente de halohidrocarbonoxilo; γ tiene un valor de 0 a 3; R es un radical divalente unido al silicio a través de un enlace silicio-carbono (por ej. un radical divalente de hidrocarburo, un radical divalente de

3.1.69.



halohidrocarburo, o un radical divalente compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno en forma de enlaces de éster); n es 1 ó 2, siendo 1 cuando el C del grupo CH_n está unido directamente a R en un anillo cicloalifático; R' es un grupo de alcoholeno, m es un número entero de al menos 1; y B es un átomo de hidrógeno o un radical monovalente de hidrocarburo, un radical monovalente de hidrocarbonoxilo, o un radical monovalente de halohidrocarburo.

Otra clase de copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno útiles en esta invención son aquellos en que el resto de siloxano está unido a un resto de oxialcoholeno por medio de un grupo divalente compuesto de un grupo divalente hidrocarbonado unido a un grupo carbonilo. Estos copolímeros son ilustrados por los que contienen una unidad con la fórmula:



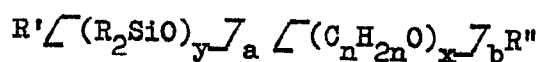
en la que R es un radical monovalente de hidrocarburo o un radical monovalente halogenado de hidrocarburo, a es un número entero, y b es un número entero de 0 a 2. La valencia no satisfecha del átomo de carbono del acilo (-CO-) está unida a una cadena de polioxialcoholeno a través de un enlace de oxígeno.

Otra clase aún de copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno útiles en esta invención son aquellos en los que el resto de siloxano está unido al resto de oxialcoholeno por un grupo compuesto de un grupo hidrocarbonado divalente unido a un átomo de oxígeno (por ej. el grupo -CH₂-CH₂-O-). En estos grupos el átomo de oxígeno

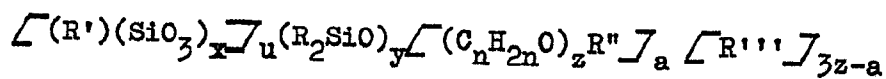
30
3.1.69.



no está unido a un átomo de silicio del resto de siloxano. Como los enlaces carbono-oxígeno-silicio proporcionados por estos grupos orgánicos divalentes son hidrolizables, esta variedad de copolímero se denomina comúnmente "copolímeros hidrolizables". El bloque o resto de siloxano de estos copolímeros puede constar únicamente de unidades de monohidrocarbosiloxano ($\text{RSiO}_{1,5}$), o pueden constar únicamente de unidades de dihidrocarbosiloxano (R_2SiO), o pueden constar de mezclas de estas unidades de siloxano, y, si se desea, también unidades de trihidrocarbosiloxano ($\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$). Por consiguiente, una de las clases de estos copolímeros puede ser representada por la fórmula

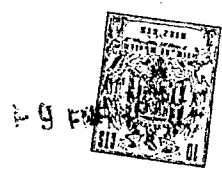


donde y es un número entero que tiene un valor de al menos 2 e indica el número de unidades de siloxano, n es un número entero que indica el número de átomos de carbono en el grupo de oxialcoholeno, x es un número entero e indica la longitud de la cadena de oxialcoholeno, y a y b son números enteros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



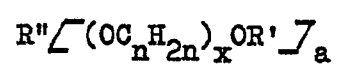
en la que x es un número entero y representa el número de átomos de silicio trifuncionales unidos a un único radical monovalente o multivalente de hidrocarburo, R' ; a es un número entero y representa el número de cadenas de polioxialcoholeno en el copolímero de bloque; y es un número

3.1.69.



ro entero, y tiene un valor de al menos 1, e indica el número de unidades difuncionales de siloxano, n es un número entero que indica el número de átomos de carbono en el grupo de oxialcoholeno, y z es un número entero e indica la longitud de la cadena de oxialcoholeno.

Otros copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno útiles en esta invención son aquellos que tienen una parte de siloxano injertada a una parte de oxialcoholeno. Los copolímeros de injerto adecuados incluyen los producidos haciendo reaccionar un siloxano que tiene un grupo olefinicamente no saturado, y un polímero de oxialcoholeno, en presencia de un catalizador generador de radicales libres. Estos últimos copolímeros pueden describirse como copolímeros de injerto de un polímero de polioxialcoholeno, copolímero que es una molécula de polioxialcoholeno que tiene la fórmula general:



en la que R' es hidrógeno, un radical acilo o un radical monovalente de hidrocarburo, R'' es hidrógeno o un radical monovalente de hidrocarburo, un radical divalente de hidrocarburo o un radical polivalente de hidrocarburo, a es un número entero que tiene un valor igual a la valencia de R'', n es, 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 unidas cadenas laterales de polisiloxano, estando dichas cadenas laterales unidas a dicho polioxialcoholeno a través de un enlace carbono-carbono, en el que un átomo de carbono del enlace es un átomo de carbono de una unidad (OC_nH_{2n}) de

30
3.1.69.



dicha molécula de polioxialcoholeno, y en el que el otro átomo de carbono del enlace está unido a un átomo de silicio del polisiloxano a través de al menos un átomo de carbono.

5 Varias de las clases anteriormente descritas de copolímeros de siloxano-oxialcoholeno se describen en las Patentes de los EE.UU. nos. 2.834.748, 2.846.458, 2.868.824, 2.917.480 y 3.057.901, en la Patente belga Nº 603.552, y en la solicitud de patente de los EE.UU. nº. 10 61.356 presentada el 10 de octubre de 1960.

Los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno son empleados preferiblemente en esta invención en proporciones de desde 0,15 a 4,0 partes en peso por 100 partes en peso del peso total de poliéster y poliisocianato. 15 Los copolímeros de bloque tienen preferiblemente pesos moleculares desde 3.000 hasta 4.000, contenidos de siloxano desde 23 hasta 27 por ciento en peso, y un contenido de oxietileno de 100% con respecto a la cantidad total de grupos de oxialcoholeno en el copolímero (es decir, 20 preferiblemente, todos los grupos de oxialcoholeno son grupos de oxietileno). Dentro de los intervalos generales y preferidos de pesos moleculares y contenidos de siloxano dados anteriormente, es deseable que los copolímeros de pesos moleculares superiores tengan contenidos inferiores de siloxano. "Contenido de siloxano", tal como se emplea en la Memoria, quiere decir el tanto por ciento en peso de la parte de siloxano del copolímero [por ej. el tanto por ciento en peso atribuible a los grupos representados por la fórmula (1)]. 25

30
3.1.69.

Los catalizadores empleados en esta invención



incluyen los catalizadores convencionales utilizados para producir espumas flexibles de uretano de poliéster. Estos catalizadores convencionales incluyen la N-metil morfolina, N-etilmorfolina, hexadecil dimetilamina, dimetilbencil amina, N-cocomorfolina, y similares. Estos catalizadores se emplean preferiblemente en las mezclas en una cantidad desde 0,1 hasta 0,5 ó 2 por ciento en peso, con respecto al peso total del poliéster y el poliisocianato. Las aminas son los catalizadores preferidos.

Los poliésteres utilizados en esta invención son los productos de reacción de ácidos carboxílicos orgánicos polifuncionales y alcoholes polivalentes. Los poliésteres contienen al menos dos grupos de hidroxilo por molécula (en forma de grupos OH alcohólicos o como grupos OH en grupos COOH). Preferiblemente, la funcionalidad de estos ácidos es proporcionada por grupos carboxilo (COOH) o por grupos carboxílicos y grupos hidroxilo alcohólicos. 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 son determinados fácilmente según el procedimiento explicado por Mitchel y otros en ORGANIC ANALYSIS, Volumen I, Interscience, Nueva York, 1953. Los poliésteres pueden estar desprovistos de enlaces múltiples de carbono-carbono alifáticos (es decir, enlaces olefínicos dobles o enlaces triples de tipo acetílenico).

Ejemplos típicos de los ácidos carboxílicos orgánicos polifuncionales que pueden ser empleados para producir poliésteres útiles en esta invención son los ácidos alifáticos dicarboxílicos tales como el ácido succíni-

30
3.1.69.



5 co, adípico, sebácico, azelaico, glutárico, pimélico y subérico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y similares. Otros ácidos policarboxílicos que pueden ser empleados son los "ácidos dímeros", tales como el dímero del ácido linoleico. Pueden emplearse también los ácidos monocarboxílicos que contienen hidroxilos (tales como el ácido ricinoleico). Alternativamente, para producir los poliésteres pueden emplearse los anhídridos de cualesquiera de estos varios ácidos.

10 Ejemplos típicos de los alcoholes polivalentes (polioles) que pueden ser utilizados para producir los poliésteres útiles en esta invención son, tanto los alcoholes polivalentes monoméricos (tales como la glicerina, 1,2,6-hexanotriol, etilenglicol, trimetilol propano, trimetiloletano, pentaeritritol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol y 1,4-butilenglicol) como los alcoholes polivalentes poliméricos, tales como los descritos a continuación.

20 Los alcoholes polivalentes poliméricos empleados para producir los poliésteres utilizados en esta invención incluyen los poliéteres de cadena lineal y ramificada que tienen varios oxígenos de éter acíclico y contienen al menos dos radicales hidroxílicos alcohólicos. Los poliéteres ilustrativos incluyen los polioxialcohileno-
 25 polioles que contienen una o más cadenas de radicales de oxialcohileno empalmados, que son preparados por reacción de uno o más óxidos de alcohileno con polioles acíclicos y alicíclicos. Ejemplos de los polioxialcohileno-
 30 polioles incluyen los polioxietilenoglicoles preparados por adi-

30
3.1.69.



ción de óxido de etileno a agua, etilenglicol o dipropilenglicol; los polioxipropilenglicoles preparados por adición de óxido de propileno a agua, propilenglicol o dipropilenglicol; los poliglicoles mixtos de oxietilenoxipropileno, preparados de forma similar empleando una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, o una adición en serie de óxido de etileno y óxido de propileno; y los polioxibutilenglicoles y copolímeros tales como los polioxietileno oxibutilenglicoles y polioxipropileno oxibutilenglicoles. Están comprendidos en la expresión "polioxibutilenglicoles" los polímeros de óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de 1,4-butileno.

Otros polioles acíclicos y alicíclicos que pueden ser hechos reaccionar con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o sus mezclas, para dar poliéteres que son útiles para producir los poliésteres empleados en esta invención, incluyen la glicerina, trimetilol propano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, sorbitol, glicósidos, tales como el metil, etil, propil, butil y 2-etilhexil arabinósido, xilósido, fructósido, glucósido y ramnósido, y los poliéteres preparados por reacción de óxidos de alcoholeno con sacarosa.

Otros poliéteres útiles para producir los poliésteres que pueden ser empleados en esta invención, son preparados haciendo reaccionar un óxido de 1,2-alcoholeno, tal como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o sus mezclas, con polihidroxibencenos mononucleares, tales como el resorcina, pirogalol, floroglucina, hidroquinona, 4,6-di-terc-butilcatequina o catequina.

Otros poliéteres que pueden emplearse para producir los

30
3.1.69.



5 poliésteres útiles en esta invención son los obtenidos ha
ciendo reaccionar óxidos de 1,2-alcoholeno, o sus mezclas,
con hidroxibencenos polinucleares, tales como los varios
compuestos de di-, tri- y tetrafenilol, en los que están
10 unidos de dos a cuatro grupos de hidroxibenceno por medio
de enlaces simples, o por medio de un radical hidrocarbo-
nado alifático que contiene de uno a doce átomos de carbo-
no. La expresión "polinuclear", a diferencia de "mononu-
clear" se utiliza para indicar al menos dos núcleos de
15 benceno en un compuesto. Los compuestos de difenilol ilus-
trativos incluyen el 2,2-bis(p-hidroxifenil)-propano; bis
(p-hidroxifenil)-metano, y los varios difenoles y difenol
metanos expuestos en las Patentes de los EE.UU. Nos.
2.506.486, y 2.744.882, respectivamente. También pueden
20 hacerse reaccionar compuestos de tetrafenilol con óxidos
de 1,2-alcoholeno para producir poliésteres útiles en la
obtención de poliésteres que pueden ser usados en esta
invención. Otros poliésteres que pueden ser utilizados pa-
ra producir poliésteres utilizables en esta invención son
25 los aductos de óxido de etileno, óxido de propileno y óxi-
do de butileno de los productos de condensación de fenol-
formaldehído, tales como las novolacas.

Pueden emplearse varios poliisocianatos orgá-
nicos en esta invención para su reacción con los poliéste-
res antes descritos, con el fin de obtener espumas flexi-
bles de uretanos de poliéster. Los preferidos son los po-
liisocianatos que tienen la fórmula general:

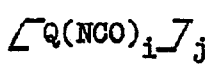


30 en la que i es un número entero igual o superior a dos, y

3.1.69.



Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i. Q puede ser un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido (por ej. un grupo alcoholeno o arileno). Q puede ser un grupo que tiene la fórmula Q'-Z-Q', donde Q' es un grupo alcoholeno o arileno, y Z es -O-, -O-Q'-, -CO-, -S-, -S-Q'-S-, ó -SO₂-. Ejemplos de estos compuestos incluyen el hexametilendiisocianato, 1,8-diisocianato, p-metilxililendiisocianato, (OCNCH₂CH₂CH₂OCH₂)₂, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, fenilendiisocianatos, tolulendiisocianatos, clorofenilendiisocianatos, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, e isopropilbenceno-alfa-4-diisocianato. Entre los isocianatos útiles en esta invención están incluidos también los dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos y los diisocianatos poliméricos, tales como los que tienen la fórmula general:

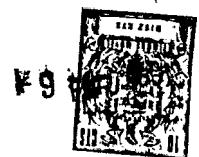


en la que i y j son números enteros iguales o superiores a dos, así como (como componentes adicionales en las mezclas de reacción) los compuestos de la fórmula general:



en la que i es uno o más, y L es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Los ejemplos de este tipo comprenden el diisocianato etilfosfónico, C₂H₅P(O)(NCO)₂; diisocianato fenilfosfónico, C₆H₅P(O)(NCO)₂; los compuestos que contienen un grupo -Si-NCO, los isocianatos derivados de sulfonamidas (QSO₂NCO), ácido ciánico, ácido tío ciánico, y los compuestos que contienen un radical de me-

30
3.1.69.



tal-NCO, tal como el isocianato de tributilestaño.

5 Los poliisocianatos son empleados preferiblemente en esta invención en proporciones que dan de 90% a 110% de la proporción estequiométrica de grupos de 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 esta invención incluyen el cloruro de metileno, agua, gases licuados que tienen puntos de ebullición inferiores a 26,6°C y superiores a -51°C, u otros gases inertes tales como el nitrógeno, dióxido de carbono, metano, helio y argón. Los gases licuados adecuados comprenden los fluorohidrocarburos alifáticos saturados, que se vaporizan a la temperatura de la masa en expansión, o por debajo de ella. Estos gases están fluorados al menos parcialmente, y pueden ser también halogenados de otra manera. Los agentes de expansión de fluorocarbono adecuados para su empleo en la expansión de las formulaciones de esta invención incluyen
15 el tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, diclorodifluorometano, 1,1-cloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoro-2,2-dicloroetano, y 1,1,1-trifluoro-2-cloro-2-fluoro-3,3-difluoro-4,4,4-trifluorobutano. La proporción empleada de agente de expansión varía según la densidad deseada en el producto expandido. Usualmente se prefieren
20 de 2 a 15 partes en peso del agente de expansión por 100 partes en peso del poliéster.

25 En la producción de espumas de uretanos de poliéster según esta invención pueden emplearse, si se desea para fines específicos, otros ingredientes adicionales
30

3.1.69.



en proporciones pequeñas. Así, pueden emplearse inhibidores (por ej. ácido d-tartárico y terc-butilpirocatequina, "Ionol"), para reducir cualquier tendencia de la espuma a la inestabilidad hidrolítica u oxidativa. Pueden utilizarse compuestos que contienen grupos hidroxílicos tanto secundarios como terciarios, tales como el "hexilenglicol" (es decir, 2-metil-2,4-pentanodiol), para reducir más la deformación por compresión y para solubilizar los catalizadores amínicos. Para solubilizar los catalizadores amínicos insolubles pueden emplearse ácidos grasos, tales como los del aceite de resina o resina líquida (un subproducto del procedimiento de digestión de virutas finas de madera, compuesto de ácidos grasos, ácidos de resina e hidrocarburos polimerizados no saponificables). Puede añadirse aceite de parafina para regular la estructura celular de modo que las células sean más gruesas y reducir así más la tendencia de la espuma a resquebrajarse. Otros aditivos que pueden emplearse son los colorantes o pigmentos y los agentes contra el amarilleamiento.

Frecuentemente es conveniente disponer premezclas del agente tensioactivo orgánico aniónico y el agente tensioactivo de copolímero de bloque, que pueden emplearse cuando se desee para producir una espuma. Estas premezclas pueden contener también inhibidores, solubilizantes, aditivos de resistencia a la compresión, etc.

Según esta invención se producen espumas flexibles de uretanos de poliéster por medio de una técnica de una sola operación o de una sola vez, en la que todos los reactivos son hechos reaccionar simultáneamente con la operación de expansión. La reacción de expansión y de

30
3.1.69.



9

5 formación de uretano tiene lugar sin aplicación de calor exterior. Por tanto, la espuma puede ser calentada (además de curada), si se desea, a 43,3°C a 60°C, durante 10 a 20 minutos, para eliminar cualquier pegajosidad superficial.

10 Las proporciones relativas de los varios componentes que son hechos reaccionar según el procedimiento antes explicado para producir las espumas flexibles de uretanos de poliéster de acuerdo con esta invención no son estrechamente críticas. En las formulaciones de espuma utilizadas para producir estas espumas, el poliéster y el poliisocianato están presentes en una proporción principal. Las cantidades relativas de estos dos componentes son las proporciones requeridas para producir la estructura de uretano de la espuma, y estas proporciones relativas son bien conocidas en la técnica. El agente de expansión, el catalizador y los agentes tensioactivos están presentes, cada uno de ellos, en una proporción pequeña necesaria para conseguir la función del componente. Así, el agente de expansión está presente en una proporción muy pequeña suficiente para expandir la mezcla de reacción, el catalizador está presente en una proporción catalítica (es decir, en una proporción suficiente para catalizar la reacción para que produzca el uretano a una velocidad razonable), y los agentes tensioactivos están presentes en una proporción que estabiliza la espuma (es decir, en una proporción suficiente para estabilizar la espuma). Las proporciones preferidas de estos varios componentes se dan anteriormente en la Memoria.

30
3.1.69.

Las espumas flexibles de uretanos de poliés-



ter de baja y de alta densidad producidas según esta invención tienen mejor estructura celular, es decir, las células son finas y uniformes (o sea, estas espumas tienen generalmente de 98-157 a 275 células por cada 10 cm.).

5 Las espumas de alta densidad son también mejores, ya que no sufren una contracción no deseable. En general, las espumas no son particularmente sensibles a los esfuerzos o tensiones durante su producción, y de este modo se reducen las imperfecciones, tales como las grietas en los costados. No se consiguen espumas tan notables cuando se producen espumas con sólo los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos o sólo los agentes tensioactivos de copolímeros de bloque, aunque estos agentes tensioactivos solos si estabilizan las espumas de uretanos de poliéster. Se obtienen resultados igualmente peores con copolímeros de bloque con pesos moleculares, contenidos de siloxano y contenidos de oxietileno diferentes a los expuestos anteriormente para los agentes tensioactivos de copolímeros usados en esta invención.

20 Las espumas flexibles de uretanos de poliéster producidas según esta invención pueden ser empleadas en los mismos campos y para los mismos fines que las espumas flexibles convencionales de uretanos de poliéster (pueden ser usadas, por ej., como materiales de almohadillado de asientos o para embalar objetos delicados, como materiales para juntas y como entretelas textiles con densidades de 22,4 a 25,6 g/l.).

25 Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

30
3.1.69.

Por brevedad, se emplean las designaciones



FS 11

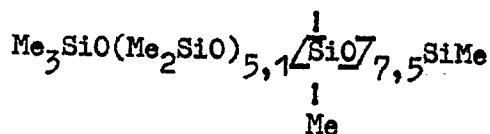
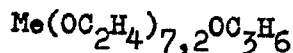
siguientes para indicar las varias composiciones empleadas en estos ejemplos.

Agente tensioactivo de co polímero de siloxano-oxialcohileno (Me indica el grupo metilo)

Fórmula general

5

Siloxano I



Agente tensioactivo orgánico

10

Agente tensioactivo I

Este es un agente tensioactivo orgánico aniónico empleado en esta invención. Es la sal de sodio de ésteres mixtos de mono- y difosfato de nonilfenoles polioxietilenados que contienen de 2 a 10 unidades de oxietileno por molécula. El agente tensioactivo I se vende con la marca de "Gafac IO-529".

15

Agente tensioactivo II

Este es un agente tensioactivo orgánico aniónico usado en esta invención. Es sulfonato de metilnaftaleno y sodio. El agente tensioactivo II se vende con la marca de "Petro AA".

20

Agente tensioactivo III

Este es un agente tensioactivo aniónico usado en esta invención. Es una mezcla de ácidos nonilfenil mono y difosfóricos polioxietilenados, que contienen de 2 a 10 unidades de oxietileno por molécula. El agente tensioactivo III se vende con la marca de "Gafac PE 510".

25

3.1.69.



Resina de poliéster

Poliéster I

Este es una resina de poliéster disponible en el comercio, utilizada para producir espumas flexibles de uretanos de poliéster. Es producido a partir de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilol propano en una relación molar de aproximadamente 1:1:0,2. El poliéster I tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 50 a 56, un peso molecular de aproximadamente 2.000, un índice de ácido no mayor de 2 y una viscosidad de aproximadamente 17.000 centistokes a aproximadamente 25°C. El poliéster I se vende con la marca de "Witco Fomrez N° 50".

5

10

15

Por brevedad, se emplean las siguientes abreviaturas y expresiones para describir la calidad de las espumas producidas en los ejemplos:

"Partes" quieren decir partes en peso, si no se indica otra cosa.

20

"BS" se emplea como abreviatura de "Buckshot". Buckshot, o "perdigoneado" es una expresión empleada para indicar una imperfección de las espumas de poliuretanos, que concretamente es un conjunto de vacíos pequeños aproximadamente esféricos en la espuma.

25

"CPC" quiere decir "células por centímetro". Indica el número de células por centímetro lineal de la espuma. Es proporcional a la finura de la estructura celular.

30

30.1.69.

ma.

"Elevación" quiere decir la altura de la espuma.



Las formulaciones para espuma empleadas para producir las espumas de los ejemplos que figuran a continuación fueron preparadas de la manera siguiente: el poliéster fue pesado en un recipiente tarado (un vaso de 500 mililitros). Los agentes tensioactivos, los catalizadores de aminas, y agua, fueron mezclados en un tarro de 118 ml. El contenido del tarro fue mezclado después con el poliéster, usando una espátula. Después se hizo un mezclado adicional en una prensa taladradora equipada con dos hélices de tipo marino de tres paletas, de un diámetro de aproximadamente cinco centímetros y un paso de 45°. El mezclado en la prensa taladradora fue efectuado a 1000 revoluciones por minuto durante 8 segundos. Después fue añadida una mezcla de diisocianatos. La mezcla de reacción así producida fue mezclada durante 5 segundos y vertida en un recipiente de 4880 ml. (un "Lilly Tub del Nº 10). Si no se indica otra cosa, la proporción empleada de diisocianatos fue del 105% de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el poliéster y el agua presentes en la mezcla de reacción (es decir, un "índice de 105"). En todos los casos, las formulaciones para espuma (mezclas de reacción) expandieron y reaccionaron espontánea y simultáneamente. Después, las espumas fueron curadas o reticuladas además durante 30 minutos a 130°C. Finalmente, se observaron las propiedades de la espuma.

EJEMPLO I

Utilizando el procedimiento general antes explicado, fueron producidas 5 espumas de baja densidad (espumas I a V) a partir de 100 partes de Poliéster I, 1,0 parte de N-etilmorfolina, 0,3 partes de hexadecildime

30
3.1.69.



r 9 FNE

tilamina, 5 partes de agua, 45,2 partes de una mezcla de 80% en peso de diisocianato de 2,4-toluileno y 20% en peso de diisocianato de 2,6-toluileno, y el (los) tensioactivo(s) indicados:

3.1.69r

3.1.69.

<u>Espuma</u>	<u>Agente(s) tensioactivo(s) (partes en peso)</u>	<u>Elevación</u>	<u>Otras propiedades de la espuma</u>
I	Agente tensioactivo I(0,45)	5,9	Vacios grandes
II	Agente tensioactivo I(0,45) Siloxano I (0,45)	6,4	Ningún vacío ni grieta.
III	Agente tensioactivo II(0,45)	-	La espuma no se forma
IV	Agente tensioactivo II(0,45) Siloxano I (0,45)	6,9	Ningún vacío ni grieta
V	Siloxano I (0,45)	-	La espuma no se forma





Las espumas con grandes vacíos o grietas son virtualmente inútiles. Como se muestra anteriormente, los agentes tensioactivos orgánicos aniónicos empleados sólo dieron como resultado o bien en que no se forma espuma (colapsado), o espumas que contenían grandes vacíos, mientras que las espumas hechas con las combinaciones de agentes tensioactivos orgánicos aniónicos-agentes tensioactivos de silicona de esta invención estaban desprovistas de estos defectos.

5

10

EJEMPLO II

Siloxano I y los agentes tensioactivos orgánicos enumerados a continuación fueron disueltos en Poliéster I a temperatura ambiente, y de este modo la tensión superficial del Poliéster I fue disminuída tal como se indica a continuación:

15

<u>Agente(s) tensioactivo(s)</u>		<u>Tensión superficial</u>
<u>Tipo</u>	<u>Concentración[*]</u>	<u>(dinas/cm)</u>
Ninguno	-	48,8
Siloxano I	0,35	26,7
Ag. tensioactivo I	0,394	36,9
Ag. tensioactivo III	0,348	38,2

20

*Partes en peso por 100 partes en peso de Poliéster I.

25

Las tensiones superficiales anteriores fueron medidas empleando un Medidor de tensión superficial DuNouy.

30
3.1.69.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Diciembre de 1.967, bajo el número 688.702, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro

piedad Industrial.



REIVINDICACIONES

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 flexible de uretano de poliéster, que comprende expandir y hacer reaccionar en una sola operación una mezcla de reacción que consta 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 de 45 a 150; (II) un poliisocianato, estando presentes en la mezcla dicho poliéster y dicho poliisocianato, tomados conjuntamente, en una proporción principal y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano; (III) un agente de expansión en una cantidad muy pequeña suficiente para expandir la mezcla de reacción; (IV) una cantidad catalítica de un catalizador para la producción del uretano a partir del poliéster y el poliisocianato; (V) una cantidad muy pequeña de un estabilizante tensioactivo aniónico orgánico para la espuma, que es soluble en dicha resina de poliéster a temperatura ambiente, y que es capaz de disminuir la tensión superficial de dicha resina de poliéster al menos en 5 dinas por centímetro cuando es disuelto en

10

15

20

24

3.1.69.



* 9

la misma, y que no es ácido sulfónico ni un sulfonato soluble en agua; y (VI) una cantidad muy pequeña de un estabilizante tensioactivo de copolímero de bloque de siloxano-polioxialcoholeno para la espuma, que tiene un peso molecular de desde 600 a 17.000, un contenido de siloxano desde 14 hasta 40 por ciento en peso con respecto al peso de copolímero, y un contenido de oxietileno de al menos 75 por ciento en peso con respecto a la cantidad total de grupos de oxialcoholeno del copolímero.

5

10

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente tensioactivo orgánico tiene al menos un grupo hidrocarbonado que contiene al menos 10 átomos de carbono, y tiene al menos un grupo de sulfato o sulfonato de amonio o metal alcalino, ácido sulfónico, fosfato, persulfato, tiosulfato o sulfonamido.

15

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente tensioactivo orgánico aniónico es soluble en la resina de poliéster hasta en la proporción de al menos 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de la resina de poliéster, y es capaz de disminuir la tensión superficial de la resina de poliéster en al menos 10 dinas por centímetro cuando es disuelto en la resina en una proporción de desde 0,1 parte en peso hasta la concentración de solubilidad máxima del agente tensioactivo en la resina.

20

25

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de expansión es agua.

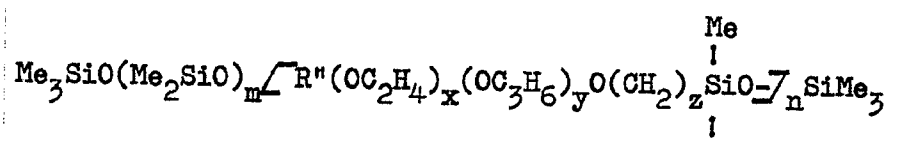
5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de expansión está presente en una proporción suficiente para producir una espuma de baja

30
3.1.69.



densidad, que tiene una densidad de desde 22,4 hasta 25,6 gramos por litro.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente tensioactivo de copolímero de bloque de siloxano-polioxialcoholeno tiene 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 desde 2 a 3 inclusive, y R'' es un grupo alcohol que contiene desde 1 a 4 átomos de carbono inclusive, y Me es un grupo metilo (CH)₃.

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

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

20 Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 ENF 1969

P. A.
Alb...
P. A. P. A.

G.D.S.
3.1.69.