

IV.

G. A 789 Kn

369307



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C08</u>
SUBCLASE <u>G</u>

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

a favor de

TH. GOLDSCHMIDT A.-G. - de nacionalidad alemana - domiciliada en Goldschmidtstrasse, 100 - 43 ESSEN (Alemania),

por :

"Procedimiento para fabricar materiales espumosos de poliéster".

====:oOo:====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a



El invento se refiere a un procedimiento para fabricar materiales espumosos de poliéster a base de uretanos poliéstéricos o de poliésteres insaturados endurecibles, con adición de estabilizadores surfactivos de espuma.

5 Es conocida la reacción de poliésteres dotados de grupos hidroxilo con diisocianatos orgánicos en presencia de catalizadores, agua y/o expansores, con producción de materiales espumosos a base de uretanos poliéstéricos. Pero es necesario añadir a la masa reaccionante estabilizadores especiales de espuma, a fin de evitar, entre otros
10 efectos, que se aglomere la espuma inicialmente formada, y de obtener una determinada estructura porosa, fina y uniforme. La química y la tecnología de la fabricación de materiales espumosos de uretano poliéstérico se describen en la obra "Polyurethanes Chemistry & Technology", de
15 Saunders y Frisch, Interscience Publishers.

También es corriente espumificar poliésteres insaturados endurecibles. Para ello se emplean poliésteres obtenidos mediante reacción de alcoholes bivalentes con
20 ácidos dicarboxílicos no saturados, como el maleico y el fumárico. Al mismo tiempo, se pueden esterificar también otros ácidos dicarboxílicos saturados o aromáticos, como los ácidos sebácico, ftálico y tereftálico. Esos poliésteres se espumifican por descomposición de expansores que
25 pongan en libertad nitrógeno, anhídrido carbónico u otros gases, y se endurecen con catalizadores de peróxido; se expenden, por ejemplo, con el nombre comercial de "Laguval". En este caso también, para obtener una espuma homogénea de estructura porosa adecuada, se requieren estabilizadores



especiales de espuma.

Por la patente alemana 1215922 se conoce un procedimiento para fabricar materiales espumosos de uretano poli-
térico mediante reacción en un solo tiempo de poliésteres,
5 poliisocianatos y agua, añadiendo como estabilizadores de es-
puma organopolisiloxanos modificados con poliésteres. Asi-
mismo se ha recomendado varias veces utilizar con ese fin los
polimerizados de polioxialquileno y polisiloxano mixtos en
bloques conocidos por la espumificación de uretanos polieté-
10 ricos. Pero tales compuestos no satisfacían todos los re-
quisitos pues bastaba una pequeña sobredosis para producir
una estructura de poros demasiado grandes. Los polimeriza-
dos mixtos de polioxialquileno y polisiloxano en bloques fa-
llan además totalmente al elaborar materiales espumosos de
15 poliuretanos de bajo peso específico. Por ello es necesario
combinarlos en estos casos con otras sustancias orgánicas de
actividad superficial.

En consecuencia, el invento se propone hallar esta-
bilizadores de espuma que, sin agregar otras sustancias sur-
20 factivas especialmente emulsivos, sirvan para el caso, inde-
pendientemente de la dosis, y produzcan una perfecta espuma
de poros finos aún con pesos específicos de menos de 20 kg/
m³.

Inesperadamente se ha comprobado que este propósito
25 se consigue, según el invento, utilizando como estabilizado-
res de espuma polimerizados mixtos de polioxialquileno y po-
lisiloxano en los que los bloques de polioxialquileno ten-
gan un peso molar medio de 1400-3000, con preferencia de
1600-2000, con 65-100 % en peso de óxido de etileno y el

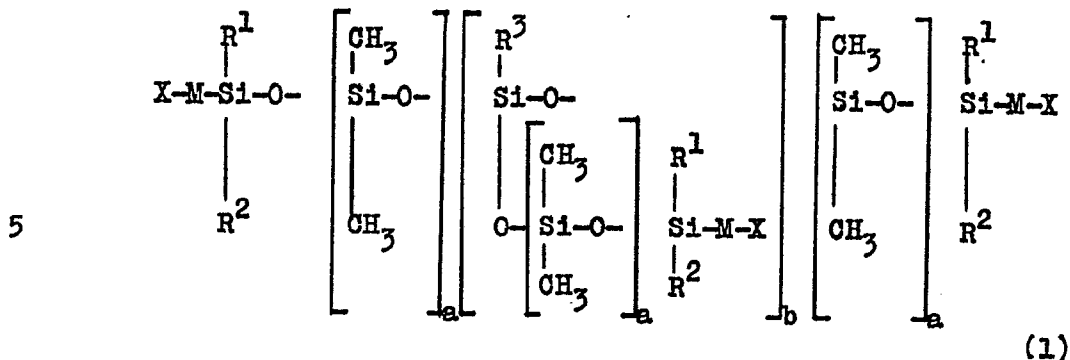


resto de óxido de propileno, y eventualmente óxidos de al-
quilenos superiores; y los bloques de polisiloxano tengan en
promedio 3-15 átomos de silicio, de ellos 2-12 en forma de
grupos de dimetilsiloxilo, con los demás átomos de silicio
5 en forma de unidades trifuncionales de siloxilo y/o unidas
al bloque de polioxialquileno.

Se prefieren especialmente los polimerizados mixtos
de polioxialquileno y polisiloxano que contengan en promedio
dos a cinco bloques del primero, y mejor dos o tres, por mo-
10 lécula. Conviene mucho que el bloque de polisiloxano pre-
sente una distribución bastante rigurosa del peso molecular,
o que antes de reaccionar con los derivados de polioxialqui-
leno se equilibre el polisiloxano empleado para elaborar los
polimerizados de mezcla en bloques.

15 Las diversas unidades de óxido de alquileno en el in-
terior del bloque de polioxialquileno están mezcladas con
preferencia casi estadísticamente. La porción de óxido de
propileno dentro de ese bloque puede aumentar si se disminu-
ye el número de los grupos de dimetilsiloxilo.

20 Ejemplos de los polimerizados de polioxialquileno y
polisiloxano mixtos en bloques que han de emplearse en el
procedimiento del invento se exponen en las fórmulas I y II,
que representan términos medios. Así, el polimerizado mix-
to de polioxialquileno y polisiloxano en bloques puede ajus-
25 tarse a la siguiente fórmula I :



donde X denota un bloque de polioxialquileno de fórmula :

10

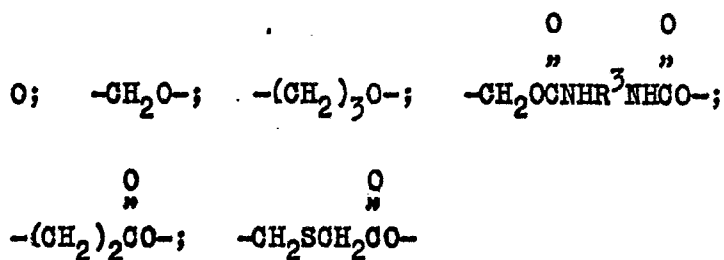


15 Los índices m y n denotan números cualesquiera de magnitud determinada por las condiciones de esta patente respecto al contenido en óxido de etileno y al peso molar; en este sentido, puede ser n = 2. El bloque de polioxialquileno consta entonces solamente de unidades de óxido de etileno; si hay además óxido de propileno, y acaso otros de alquilenos superiores, aumenta el valor de n.

20 La letra Z designa un sustituto terminal, con preferencia el grupo alquilo, arilo o acilo.

Una parte de los grupos X , si M es un átomo de oxígeno, puede significar un radical alquilo o trialquilsililo; pero esa fracción no ha de pasar del 50 % de los grupos citados.

25 La letra M expresa el átomo o el grupo que une en forma conocida el bloque de polisiloxano y el de polioxialquileno entre sí. Ejemplos de tales elementos de unión conocidos en el presente estado de la técnica son



5

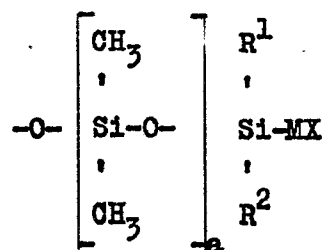
R^3 es un radical hidrocarburo bivalente, acaso sustituido, como el de 2,4-toluideno. Pero en principio sirven también otros radicales que unan Si y X por mediación de un átomo de oxígeno ligado a X.

10

Los grupos R^1 y R^2 denotan respectivamente un radical hidrocarburo, especialmente un levialquilo, por ejemplo, un metilo; o pueden significar el grupo MX.

R^3 puede expresar el radical R^1 , o ser

15

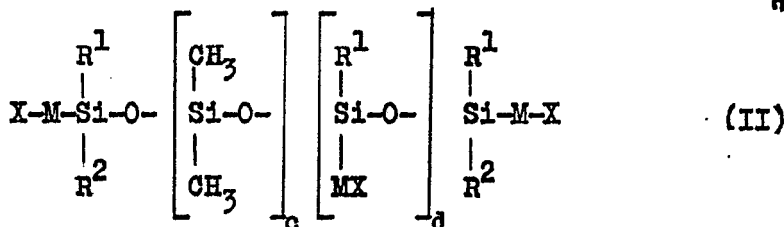


20

En la fórmula, a es un número de 0 a 10, y b , un número de 0 a 3. Hay que elegir a y b de manera que el bloque polisiloxano no tenga más de 15 ni menos de 3 átomos de Si, y que de estos átomos no haya menos de 2 ni más de 12 en forma de unidades de dimetilsiloxilo.

25

Otra estructura ejemplar reproduce la fórmula II :



5

Los sustitutos en esta fórmula tienen igual significado que en la fórmula I; c es un número de 1 a 10; d denota 0 a 3; y c + d = 1 a 13.

Los compuestos utilizables según el invento, y desde luego los indicados como ejemplos, se preparan por procedimientos ajustados al nivel actual de la técnica.

El procedimiento del invento se ilustra con ayuda de los siguientes ejemplos :

15

E J E M P L O 1

Sirve para señalar el sorprendente progreso técnico que supone el procedimiento de la solicitud. Todos los polimerizados mixtos de polioxialquileno y polisiloxano comparados entre sí se preparan, como en el procedimiento de la patente EUA 3115512, a partir de sulfatos de clorosiloxanilo equilibrados, mediante reacción con éteres monobutílicos de polioxialquileno.

Los sulfatos de clorosiloxanilo se expresan igualmente por la fórmula I; pero el grupo MX significa en este caso Cl y (SO₄)₂. El contenido en SO₄ viene a ser de 1,3-1,8 g por átomo de silicio en la molécula media. Los grupos R¹, R² y R³ denotan un radical metilo.

Los éteres monobutílicos de polioxialquileno se han obtenido por aposición de una mezcla de óxido de etileno y



óxido de propileno en forma casi estadística, hasta alcanzar el peso molecular buscado en butanol; teniendo cuidado de que el óxido de alquileno de la última aposición fuese de propileno.

5 Estos éteres monobutílicos de polioxialquileno se hacen reaccionar con los sulfatos de clorosiloxanilo equilibrados en solución toluénica, neutralizando con amoniaco. Los productos finales se representan de igual modo por la fórmula I, donde M es un átomo de oxígeno, y X corresponde a la
10 expresión $\sqrt[n]{C_n H_{2n} O} \sqrt[m]{C_4 H_9}$. Los valores \underline{n} y \underline{m} se deducen de los pesos molares de los bloques de polioxialquileno indicados en la tabla 1, que también contiene los valores de \underline{a} y \underline{b} .

 La actividad de los polimerizados mixtos de polioxialquileno y polisiloxano en bloques se ensayó sometiendo a
15 prueba la espuma. Para ello se mezclaron bien, empleando un agitador discoideo, porciones de 200 g de un poliéster elaborado con ácido adípico y dietilenglicol, añadiendo pequeñas cantidades de triol, dotado de un número de OH 58, y conocido en el comercio por "Desmophen 2200", con 8 g de agua,
20 0,5 g de N- - aminoetil-2,2,3,3,5,5,6,6-octametilpiperacina, y la cantidad de polimerizados mixtos de polioxialquileno y polisiloxano en bloques indicada en la tabla; se agregaron 101 g de diisocianato de toluideno (mezcla de los isómeros 2,4- y 2,6 en proporción de 65:35), y se agitaron luego 10
25 segundos, aumentando la velocidad hasta 3000 rpm. Se deja que la mezcla forme espuma en moldes de metal de 28 cm de longitud por 14 cm de anchura y altura. En la tabla se indican los niveles finales de espuma alcanzados después de madurar, la contracción de la espuma inicial inmediatamente



TABLA I

Ensayo n.º.	a	b	Promedio de átomos de Si por molé- cula.	Óxido de eti- leno (% en peso) en el bloque de po- lioalquile- no	Peso molar del bloque de polioxi- alquileno	Promedio. en blo- ques de polioxi- alquile- no por molécula	Gramos de poli- merizado mixto de polioxi- alquileno y poli- siloxano en bloques	Altura de es- puma (cm)	Retracción (cm)	Estructura celular o defectos de la espuma	A: Polioxi-alquileno-polisiloxanos del invento		B: Otros polioxi-alquileno-polisi- loxanos.	
1	1	0	4	90	1900	2	2,4 1,2	21,0 20,0	- -	fino, en orden fino, en orden				
2	2	0	6	75	1810	2	2,4 0,6	21,5 21,0	- 0,5	fino, en orden fino, en orden				
3	4	0	10	75	1810	2	2,4 0,6	21,5 21,5	- -	fino, en orden fino, en orden				
4	0,5	1	5,5	75	1810	3	2,4 0,6	21,5 21,0	0,5 0,5	fino, en orden fino, en orden				
5	1	0	4	42	1870	2	2,4	Retracción						
6	1	0	4	85	800	2	2,4	19,5	1,5	fino, pero re- traído por den- tro				
7	4	0	10	42	1870	2	2,4	Retracción						
8	6,1	0	14,2	70	1750	2	2,4	17,0	2,5	poros grandes				
9	0,5	1	5,5	60	1740	3	2,4	Espuma demasiado cocida						
10	2	2	14	70	1815	4	2,4	20,5	0,5	muy esponjosa, basta				
11	5,4	2	27,6	75	1810	4	2,4	22,5	0,5	basta				

TABLA I
=====

Ensayo n ^o m.	a	b	Promedio de átomos de Si por molé- cula	Oxido de eti- leno (% en peso) en el bloque de po- lioxialquile- no	Peso molar del bloque de polioxi- alquileno	Promedio. en blo- ques de polioxi- alquile- no por molécula	Gramos de merizado de poliox- uileno y siloxano bloques
1	1	0	4	90	1900	2	2,4 1,2
2	2	0	6	75	1810	2	2,4 0,6
3	4	0	10	75	1810	2	2,4 0,6
4	0,5	1	5,5	75	1810	3	2,4 0,6
5	1	0	4	42	1870	2	2,4
6	1	0	4	85	800	2	2,4
7	4	0	10	42	1870	2	2,4
8	6,1	0	14,2	70	1750	2	2,4
9	0,5	1	5,5	60	1740	3	2,4
10	2	2	14	70	1815	4	2,4
11	5,4	2	27,6	75	1810	4	2,4



TABLA I
=====

Medio. blo- es de lioxi- quile- por lácula	Gramos de poli- merizado mixto de polioxi- alquileno y poli- siloxano en bloques	Altura de es- puma (cm)	Retracción (cm)	Estructura celular o defectos de la espuma
2	2,4 1,2	21,0 20,0	- -	fino, en orden fino, en orden
2	2,4 0,6	21,5 21,0	- 0,5	fino, en orden fino, en orden
2	2,4 0,6	21,5 21,5	- -	fino, en orden fino, en orden
3	2,4 0,6	21,5 21,0	0,5 0,5	fino, en orden fino, en orden
2	2,4	Retracción		
2	2,4	19,5	1,5	fino, pero re- traído por den- tro
2	2,4	Retracción		
2	2,4	17,0	2,5	poros grandes
3	2,4	Espuma demasiado cocida		
4	2,4	20,5	0,5	muy esponjosa basta
4	2,4	22,5	0,5	basta

A: Polioxi-
alquileno-polisiloxanos
del invento

B: Otros polioxi-
alquileno-polisiloxanos.



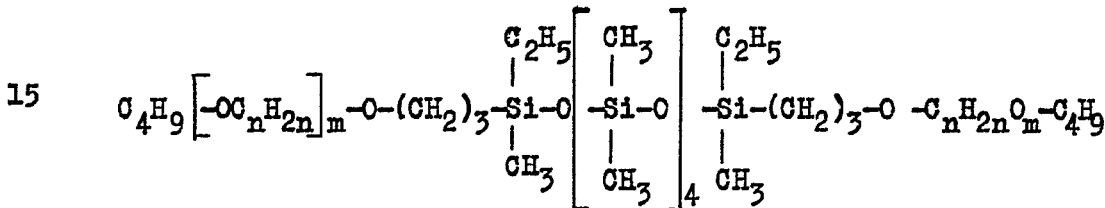
después de la subida máxima, y la estructura celular. Se considera bueno un polimerizado mixto de polioxialquileno y polisiloxano en bloques cuando presenta un bloque de material espumoso fino alto y poco retraído.

5 En los ensayos 1 a 4 se empleó un polimerizado mixto en bloques de polioxialquileno y polisiloxano conforme al invento; en los ensayos 5 a 11 se probaron compuestos de estructura similar, pero fuera del sector indicado.

E J E M P L O 2

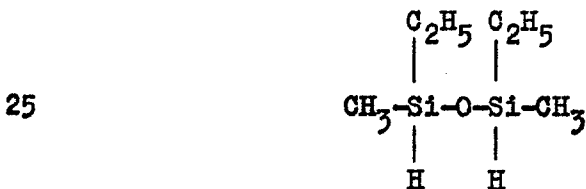
10

En este ejemplo se elaboró un polimerizado mixto de polioxialquileno y polisiloxano en bloques, con fórmula de estructura



y se comprobó su idoneidad.

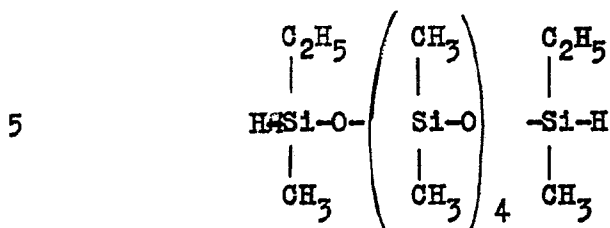
20 Primero, mediante hidrólisis de etilmetilclorosilano en solución etérea, se obtuvo 1,3-dietil-1,3-dimetildisiloxano de fórmula



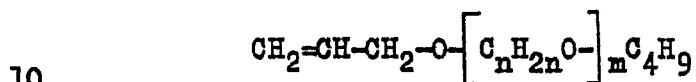
De este producto, equilibrando con octametilciclotetrasiloxano en presencia de 1 g de ácido sulfúrico por átomo de



silicio, y durante diez horas a 10 °C, se obtiene un siloxano de la fórmula media siguiente



A este siloxano se adiciona un poliéter alílico de fórmula



El peso molar del bloque de polioxialquileno en el poliéter es de 1800; consta de 75 % en peso de óxido de etileno y 25 % en peso de óxido de propileno. Se disuelve 1,1 mol de poliéter alílico en tolueno, y se deseca por destilación azeotrópica. Luego se añade 0,5 mol del siloxano precipitado, y se calienta a 120 °C la mezcla reaccionante. Alcanzada esta temperatura, se agregan 180 mg de piridina-etileno-PtCl₂ como catalizador. Al cabo de 15 horas de reacción, se separa tolueno por destilación a presión reducida, y se filtra el producto de la reacción.

15

20

Para determinar el grupo alílico persistente, se halla el número de yodo, lo que indica un rendimiento de 95 % del calculado. La determinación de los grupos SiH remanentes da una producción de 98,5 %.

El polimerizado mixto en bloques de polioxialquileno y polisiloxano así obtenido resulta equivalente a los productos enumerados en la sección A de la tabla, y da espumas de uretano poliésterico de estructura porosa fina y homogénea.

25



N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. - Procedimiento para fabricar materiales espumosos de poliéster, a base de poliuretanos o de poliésteres insaturados endurecibles, con adición de estabilizadores surfactivos de espuma; caracterizado porque se utilizan como estabilizadores de espuma polimerizados mixtos en bloques de polioxialquileno y polisiloxano en los que los bloques de polioxialquileno tienen respectivamente un peso molar medio de 1400 a 3000, y preferiblemente de 1600 a 2000, y constan de 65 a 100 % en peso de óxido de etileno, y el resto de óxido de propileno, y en su caso de óxidos de alquilenos más altos; y los bloques de polisiloxano contienen en promedio de 3 a 15 átomos de silicio, de los cuales 2 a 12 están en forma de grupos de dimetilsiloxilo, y los demás constituyen unidades trifuncionales de siloxilo y/o están combinados con el bloque de polioxialquileno.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean polimerizados mixtos en bloques de polioxialquileno y polisiloxano con un promedio de 2 a 5, y preferiblemente 2 a 3 bloques de polioxialquileno por molécula.

3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplean polimerizados mixtos en bloques de polioxialquileno y polisiloxano presentando los bloques de polisiloxano una rigurosa distribución del peso molecular.

4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó



3, caracterizado porque se emplean polimerizados mixtos en bloques de polioxialquileno y polisiloxano, en los que los bloques de polisiloxano se han equilibrado antes de su reacción con los derivados de polioxialquilenglicol.

5 5. - Procedimiento para fabricar materiales espumosos de poliéster.

Esta memoria consta de trece páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 30 JUN. 1969

P. A.

