



PATENTE DE INVENCION

SC 4108

FC- 28-11-75

417080

Cl. CL: COB G

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESPUMAS FLEXIBLES  
DE POLIURETANO DENOMINADAS "EN FRIO"

=====

*Solicitante:* RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente  
en 22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8e, Francia.-

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano denominadas "en frio" por reacción de las composiciones que conducen a espumas de escasas cantidades de compuestos organosilícicos. Este procedimiento

5

417080



to permite efectuar el calandreado de las espumas en cualquier momento tras su retirada del molde e incluso evitar, y por otra parte favorecer, la formación, en la superficie de estas espumas, de una capa delgada, ligera y porosa.

- 5. Sabido es que las espumas de poliuretano flexibles, denominadas "en frío", no precisan de una cocción ulterior, después de su salida de los moldes, para completar su reticulación. Sabido es igualmente que para prepararlas se parte de poliéterespolicos particulares, de poliisocianatos, de agua y eventualmente de agentes porógenos y catalizadores no metálicos (patentes francesas 2.031.770, 2.086.977).
- 10. La estructura particular de los poliéteres-policos utilizados permite por otra parte emplear mezclas de poliisocianatos no necesariamente refinados a base, por ejemplo, de p-p'diisocianato-difenilmetano y toluileno-diisocianato.
- 15.

No obstante es necesario - y esta es una molestia no despreciable - calandrar las espumas tan pronto como se efectúa la retirada del molde so pena de un aflojamiento importante y permanente que se denomina contracción. Este aflojamiento se produce, en el curso del enfriamiento, por la contracción de los gases retenidos en las células cerradas de las espumas; el calandreado tiene pues por objeto abrir estas células y evacuar los gases ocluidos; no suprime, sin embargo, el efecto de piel en la superficie de las espumas, efecto provocado por la presencia de una capa superficial, espesa y de aspecto rugoso.

- 20.
- 25. La necesidad de calandrar conduce, en las fabricaciones que operan en continuo, a la utilización de máquinas de calandreado adaptadas a la producción de las máquinas de espumas. Esta dependencia constituye siempre una desventa-
- 30.



ja para las producciones en continuo.

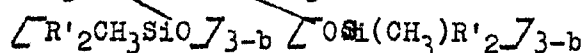
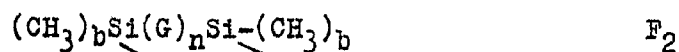
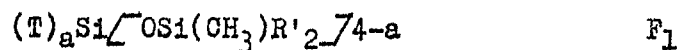
Por otra parte, cuando las espumas poseen una forma geométrica complicada, o comprenden inserciones metálicas en su masa, el calandreado debe efectuarse la mayoría de las veces a mano, amasando la espuma recién fabricada todavía caliente; este proceso implica, en este caso, la utilización de una mano de obra importante.

El presente invento tiene por objeto paliar estos inconvenientes, y se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano, denominadas "enfrio", por colada de composiciones espumantes en moldes, cierre de estos últimos, formación de las masas y retirada del molde, caracterizándose este procedimiento por el hecho de que se hacen reaccionar las composiciones espumantes 0,1 a 5%

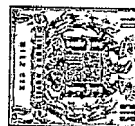
de su peso de compuestos organosilícicos escogidos entre:

- los organopolisiloxanos constituidos por motivos de fórmulas  $R_2SiO$  y  $RSiO_{1,5}$  que poseen una relación R/Si que va de 1,05 a 1,5 y que encierran al menos 1% en peso de grupos hidróxilos unidos a los átomos de silicio, representando los símbolos R, idénticos o diferentes, radicales hidrocarbonados monovalentes que tienen de 1 a 7 átomos de carbono.

- los productos definidos que responden a las fórmulas generales:



en las cuales los símbolos R' idénticos o diferentes representan un átomo de hidrógeno, grupos hidroxarbonados monovalentes que poseen de 1 a 8 átomos de carbono, halogenohi-



477080

5. hidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 3 átomos de carbono; representando los símbolos T, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 15 átomos de carbono, halogenohidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 6 átomos de carbono; el símbolo G representa un grupo hidrocarbonado divalente que posee de 1 a 15 átomos de carbono; el símbolo n representa cero o 1; el símbolo a representa cero, 1 ó 2; el símbolo b representa 1 a 2.
10. Las espumas obtenidas según este procedimiento tienen un aspecto de superficie lisa y homogénea, presentan poca o ninguna contracción y no precisan por tanto más que poco o ningún calandreado, el cual, cuando es necesario, puede relacionarse en el tiempo.
15. Más particularmente, como grupos que pueden representar por:
- el símbolo R, pueden citarse los radicales alquilos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, los radicales arilos que poseen de 6 a 7 átomos de carbono como los radicales fenilo, metilfenilo.
  - el símbolo R', pueden citarse los radicales alquilos que poseen de 1 a 8 átomos de carbono como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, isohexilo, octilo; los radicales halogenoalquilos que poseen de 1 a 3 átomos de carbono como los radicales clorometilo, cloro-3-propilo, trifluoro-3-3-3 propilo; los radicales alcenilos que poseen de 2 a 4 átomos de carbono como los radicales vinilo, alilo, butenilo; los radicales arilos que poseen de 6 a 8 átomos de carbono como los radicales fenilo, tolilo, xi-
- 20.
- 25.
- 30.



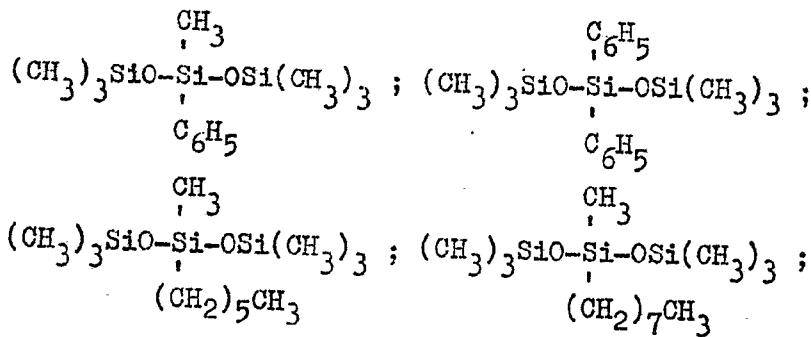
- lilo,
5. - el símbolo T, pueden citarse los radicales alquilos que poseen de 1 a 15 átomos de carbono como los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, isohexilo, octilo, decilo, tetradecilo, pentadecilo; los radicales halogenoalquilos que poseen de 1 a 3 átomos de carbono como los radicales clorometilo, cloro-3 propilo, trifluoro-3,3,3 propilo; los radicales alcenilos que poseen de 2 a 4 átomos de carbono como los radicales vinilo, alilo, butenilo; los radicales cicloalifáticos que poseen de 5 a 6 átomos de carbono nuclear como los radicales ciclohexilo, ciclopentilo, ciclohexenilo; los radicales arilos que poseen de 6 a 9 átomos de carbono, como los radicales fenilo, tolilo, xililo, cumenilo; el radical bencilo; los radicales helogenofenilos, como
10. los radicales clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, tetraclorofenilo.
- el símbolo G, pueden citarse los radicales arilenos monocíclicos y bicíclicos que poseen de 6 a 15 átomos de carbono, como los radicales fenilenos y bifenilenos sustituidos o no por grupos metilo, etilo, propilo; los radicales alquilenos que poseen de 1 a 8 átomos de carbono como los de fórmulas
20.  $-\text{CH}_2-$  ;  $-(\text{CH}_2)_2-$  ;  $-(\text{CH}_2)_3-$  ;  $-(\text{CH}_2)_4-$  ;  $-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2$  ;  
 $-(\text{CH}_2)_8-$ .
25. Más específicamente, los compuestos organosilícicos de fórmulas  $F_1$  y  $F_2$  pueden responder a las fórmulas anteriores que muestran como pueden asociarse los diferentes significados de los símbolos R', T y G.



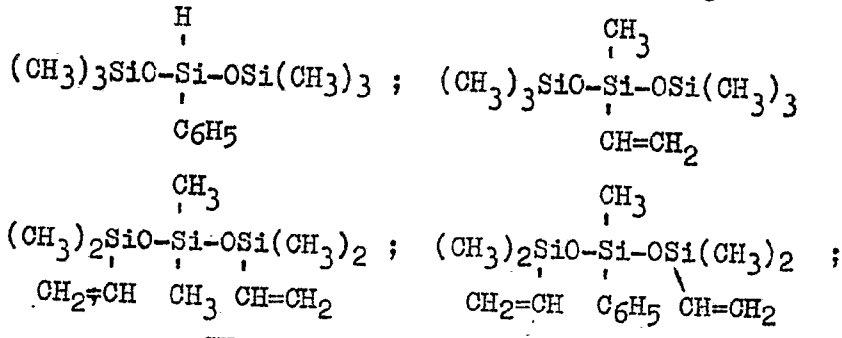
417080

1<sup>a</sup> Compuestos que responden a la fórmula F<sub>1</sub> en la cual a = 2

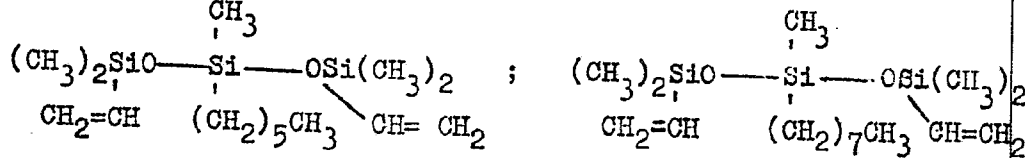
5.



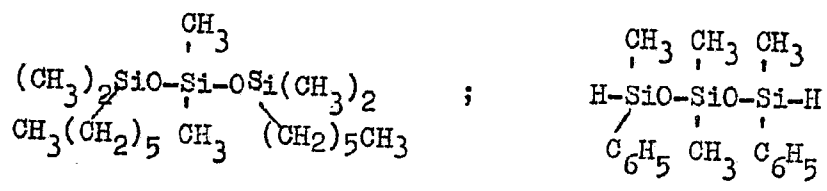
10.



15.

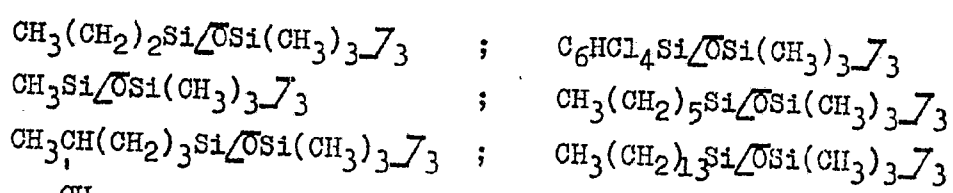


20.

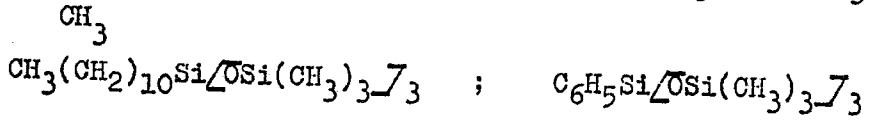


25.

2<sup>a</sup> Compuestos que responde a la fórmula F<sub>1</sub> en la cual a = 1



30.







417080

- Los organopolisiloxanos utilizados, según el procedimiento del invento, pueden obtenerse por la hidrólisis clásica de mezclas de organoclorosilanos de fórmula general  $R_mSiCl_{4-m}$  en la cual el símbolo m representa 1 ó 2. Estos organoclorosilanos se seleccionan más precisamente entre el metiltriclorosilano, el dimetildiclorosilano, el feniltriclorosilano, el difenildiclorosilano, el metilfenildiclorosilano. Se mezclan en el curso de su hidrólisis, en una proporción tal que los organopolisiloxanos que destilan, como ya se ha indicado, están necesariamente constituidos por motivos de fórmulas  $R_2SiO$  y  $RSiO_{1,5}$ , yendo la relación R/Si de 1,05 a 1,5. Además estos organopolisiloxanos contienen al menos 1% en peso de grupos hidróxilos unidos a los átomos de silicio.
5. Para prepararlos se efectúa la hidrólisis en medio disolvente corriente. Puede utilizarse un alcano como hexano, heptano o un cicloalcano como ciclohexano, metilciclohexano o un hidrocarburo aromático como tolueno, xileno, cumeno. Los organopolisiloxanos así obtenidos son productos resinosos, son utilizables en forma de soluciones en los disolventes precipitados a una concentración de al menos 40% en peso. Estas soluciones poseen viscosidades poco elevadas que se sitúan en el intervalo 20 a 500 cPo a 25°C.
10. En cuanto a los compuestos organosilícicos de fórmula  $F_1$  pueden prepararse igualmente por técnicas bien conocidas tales como la cohidrólisis de mezclas de clorosilanos en cantidades determinadas, mezclas que comprenden necesariamente un silano de fórmula  $CH_3R'_2SiCl$  y otro escogido entre los de fórmulas  $SiCl_4$ ,  $T-SiCl_3$ ,  $T_2SiCl_2$ , teniendo los símbolos R' y T el significado citado anteriormente; está cohidró-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



lisis puede realizarse en medio disolvente orgánico o no (patentes francesas 1.186.202, 1.201.735, patentes americanas 2.831.010, 2.877.255).

- Otros procedimientos menos corrientes son igualmente utilizables, tales como:
- 5. - la reacción de silanodiolos con clorosilanos o aminosilanos (patente USA 3.133.110),
  - la fijación de siloxanos que poseen enlaces SiH sobre derivados de enlaces acetilénicos o vinílicos (patente francesa 1.224.081 y patentes americanas 2.928.806 y 3.002.987).
  - 10. - la reacción de clorosilanos con silanolatos de metales alcalinos (patentes francesas 968.178 y 1.168.926).
  - la redistribución de siloxanos en presencia de un catalizador ácido o básico (patente francesa 1.400.267).
  - 15. Asimismo los compuestos organosilícicos de fórmula  $F_2$  pueden prepararse por cohidrólisis, en medio disolvente orgánico o no, de mezclas de compuestos organosilícicos con enlaces SiCl en cantidades determinadas, mezclas que comprenden necesariamente un silano de fórmula  $CH_3R'_2SiCl$  y otro escogido entre los de fórmulas  $CH_3Cl_2Si-SiCl_2CH_3$ ,  $(CH_3)_2ClSi-SiCl(CH_3)_2$ ,  $CH_3Cl_2Si-G-SiCl_2CH_3$ ,  $(CH_3)_2ClSi-G-SiCl(CH_3)_2$ , teniendo los símbolos R', G el significado citado anteriormente (Mc Kay, Dissert Abstr. 17 225 (1957)). Asimismo es posible prepararlos por otros métodos como la reacción de adición
  - 20. citada de siloxanos de enlaces SiH a compuestos en enlaces acetilénicos o vinílicos (patente francesa 1.224.081).
  - 25. Sin embargo para obtener los organopolisiloxanos de carácter resinosos así como los compuestos de fórmulas  $F_1$  y  $F_2$  con rendimientos interesantes, separándoles con todo
  - 30. fácilmente de su medio de reacción, es preferible hacer reac-

417080



5. cionar los organoclorosilanos de partida según una técnica particular, en este caso con alcoholes terciarios alifáticos que tengan de 4 a 8 átomos de carbono o mezclas de estos alcoholes terciarios con alcoholes primarios o secundarios que tengan de 1 a 4 átomos de carbono. Este tipo de reacción se describe más específicamente en la patente francesa 2.086.349 y en las patentes americanas 3.432.538 y 3.484.468.
10. En general puede utilizarse de 0,5 a 1,2 mol de alcohol alifático terciario para un átomo-gramo de cloro unido a un átomo de silicio y de 0,3 a 0,6 mol de alcohol primario o secundario para un mol del alcohol terciario implicado. El alcohol terciario puede escogerse entre el alcohol terciobutílico, el metil-2 pentanol-2, el metil-2 buteno-3
15. ol-2, el dimetil-2,3 butanol-2. En cuanto al alcohol primario o secundario, puede escogerse entre el alcohol metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico.
20. La reacción puede tener lugar en un medio de temperatura que vaya de 0 a 100°C. Es sin embargo ventajoso operar en una primera fase a baja temperatura hacia 0-10°C para evitar la formación de productos secundarios. En una segunda fase se deja subir la temperatura del medio de reacción a la temperatura ambiente o incluso se calienta hasta una temperatura de 50-80°C a fin de obtener rápidamente una
25. separación de fases: formando el agua engendrada, el alcohol terciario eventualmente en exceso y el alcohol primario o secundario eventualmente presente la fase inferior y formando los compuestos organosilícilos buscados mezclados al cloruro que corresponde al alcohol terciario implicado la
30. fase superior.



417080

Para facilitar la separación de las dos fases es conveniente, en el caso de la preparación de los compuestos de fórmulas  $F_1$  y  $F_2$ , emplear un disolvente orgánico que las solubilice y por ende las impida pasar parcialmente a la fase hidroalcohólica. En el caso de los organopolisiloxanos resinosos, la presencia de un disolvente es prácticamente indispensable para solubilizarlos y por ende impedir que evolucionen hacia la formación de un gel.

5.

Estos disolventes pueden seleccionarse en el grupo constituido por:

10.

- alcanos tales como hexano, heptano, las reacciones petrolíferas clásicas,
- cicloalcanos como ciclohexano, metilciclohexano,
- hidrocarburos aromáticos como tolueno, xileno, cumeno,
- éteres-óxidos como éter dietílico, éter isopropílico.

15.

Se separan a continuación los compuestos de fórmulas  $F_1$  y  $F_2$  tratando la fase orgánica que los contiene según los procedimientos convencionales por ejemplo por destilación, y los organopolisiloxanos resinosos en forma de soluciones cuya concentración en extracto seco es de al menos, como ya se ha mencionado anteriormente, 40% en peso.

20.

Se incorporan estos productos a las composiciones para espumas flexibles de poliuretano a razón de 0,1 a 5% del peso de estas composiciones, con preferencia 0,3 a 3%. Puede agregárseles a las composiciones listas para ser vaciadas en los moldes o previamente a las mezclas estables que contienen todos los constituyentes para hacer las espumas con excepción no obstante de los polisocianatos orgánicos. Tras la colada en los moldes y el cierre de estos últimos, se expanden las composiciones y se endurecen convirtiéndose en espumas que

25.

30.

adquieren la configuración deseada.



417030

Las espumas obtenidas presentan una superficie uni-  
da y porosa de aspecto homogéneo, no poseen contracción o al  
menos ésta alcanza 12% del espesor inicial y esto cuando las  
cantidades de aditivos son inferiores al 1%; sin embargo un  
simple calandreado manual, que puede tener lugar varias horas  
después de la retirada del molde, elimina fácilmente esta  
contracción.

5.

Además de su excelente aspecto de superficie, las  
espumas presentan igualmente buenas propiedades mecánicas,  
en particular son nerviosas y resistentes a la rotura.

10.

Las espumas fabricadas según el procedimiento del  
invento son utilizables principalmente en la industria del  
automóvil, del mobiliario y del embalaje (cojines, asientos,  
colchones, materiales protectores contra los choques).

15.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento.

EJEMPLO 1

Se prepara una mezcla formada por 60 moles % de me-  
tiltriclorosilano, 30 moles % de feniltriclorosilano y 10 mo-  
les % de difenildiclorosilano. Esta mezcla se diluye en to-  
lueno para obtener una solución que contiene 43% en peso de  
clorosilano.

20.

En el autoclave que contiene agua de hidrólisis (a  
razón de 1,25 mol por átomo-gramo de cloro unido al silicio)  
se inyecta la solución toluénica procedente a una velocidad  
tal que la temperatura de la mezcla permanezca inferior a  
30°C. Una vez terminada la adición, se calienta lentamente has-  
ta 80 a 85° para completar la reacción. Se enfría y se decanta  
la capa ácida. Se lava la solución toluénica con agua pura has-  
ta la neutralización. Se retira una parte del tolueno con 30  
mm de vacío para llevar la concentración final en resina a 60%.

25.

30.



141.000

5. en peso. Se obtiene así una resina (B), cuya viscosidad de la solución al 60% es aproximadamente de 50 cPo a 25°C, resina que posee 1,1 grupo orgánico por átomo de silicio y que contiene aproximadamente 4% en peso de grupos hidróxilos unidos a los átomos de silicio.

EJEMPLO 2

10. El método es idéntico al ejemplo 1, pero se reemplaza el difenildiclorosilano por 10 moles % de dimetildiclorosilano. La solución de la resina de silicona obtenida (C) posee una viscosidad de 35 cPo a 25°C. Esta resina posee la misma relación grupo orgánico/Si que la resina B del ejemplo 1 y contiene 3% aproximadamente de grupos hidróxilos unidos a los átomos de silicio.

EJEMPLO 3

15. El método es idéntico al ejemplo 1, pero las proporciones utilizadas son 32 moles de metiltriclorosilano, 38,7 moles de feniltriclorosilano y 29,3 moles de dimetildiclorosilano. Se obtiene una resina (D) cuya solución a 60% de extracto seco, posee una viscosidad de 35 cPo a 25°C. Esta resina posee una relación grupo orgánico/Si de 1,3 y contiene 3,5% en peso de grupos hidróxilos unidos a los átomos de silicio.

EJEMPLO 4

25. El método es idéntico al del ejemplo 1, pero la realización comprende 31,2 moles % de metiltriclorosilano, 31,2 moles % de feniltriclorosilano, 30 moles % de fenilmetildiclorosilano y 7,6 moles % de difenildiclorosilano. Se obtiene una resina (E) cuya solución al 60% de extracto seco posee una viscosidad de 110 cPo a 25°C. Esta resina posee una relación grupo orgánica/si de 1,38 y contiene aproximadamente

30.

1417030



5% en peso de grupos hidróxilos unidos a los átomos de silicio.

EJEMPLO 5

5. Se prepara una composición U por mezcla de los ingredientes siguientes (las partes en peso):
- 100 partes de una mezcla constituida por 90 partes de un polietertriol que contiene 15% en peso de motivos  $-OCH_2CH_2-$ , de índice de hidróxilo 35, de masa molecular 5000 y 10 partes de un polieterdiol que contiene 75% en peso de motivos  $-OCH_2CH_2-$  y  $-OCHCH_2-$   $\left[ \begin{array}{l} \text{tomados en la relación numérica 50/50} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$  de masa molecular 800
  - 2,5 partes de agua,
  - 0,8 partes de dimetilciclohexilamina,
  - 0,8 partes de una solución al 33% en dipropilenglicol de trietilenodiamina.

15. Por otra parte se prepara otra composición U' de índice de isocianato próximo a 100 por mezcla de 70 partes de p-p'diisocianatodifenilmetano y 30 partes de toliilenodiiisocianato 80-20.

20. Se mezclan íntimamente 177 g de la composición U con 70 gramos de la composición U' y se vacía la composición U'' resultante en un molde paralelepipedico de 200 x 200 x 100 mm que se obtura inmediatamente. Se efectúa la retirada del molde después de 10 mn. A la salida del molde, la muestra posee las dimensiones del molde: es decir 200 x 200 x 100 mm.
25. Calandrada inmediatamente, adquiere su flexibilidad y conserva su forma. No calandrada, después de 35 mn de reposo, la muestra se afloja para no tener ya en el centro más que una altura de 80 mm, hundiéndose las paredes laterales igualmente hacia el interior. El calandrado posterior no permite en-
- 30.



5.

contrar de nuevo las dimensiones originales ni la flexibilidad deseada. Por último, el aspecto rudo de la piel o capa que envuelve el bloque de espuma aumenta esta sensación de no flexibilidad y de heterogeneidad. Esta espuma posee una densidad aproximada de 50 g/l.

10.

Si a la mezcla U previamente preparada se agrega 0,3 partes en peso (o sea 0,2% de la composición U<sup>m</sup>) de una de las soluciones de silicona preparadas en los ejemplos 1,2, 3, 4, los resultados obtenidos son netamente diferentes y se hallan resumidos en las tablas I a V.

TABLA I

Valores de la contracción, medidos tras abrir la tapa del molde, en función del tiempo

15.

Tiempo en mn	Muestra de referencia sin aditivo	+ 0,2 % aditivo B	+ 0,2% aditivo C	+ 0,2 % aditivo D	+ 0,2% aditivo E
0	+ 25	0	+ 5	+ 10	+ 15
5	- 10	- 1	- 2	0	- 1
20.	10	- 1	- 4	- 3	- 4
15	- 25	- 2	constante	- 6	- 6
20	- 22	constante	idem	- 9	- 10
25	- 20	idem	idem	constante	constante
30	- 18	idem	idem	idem	idem
25.	35	- 17	idem	idem	idem



417080

TABLA II

Apreciación del calandreado, contracción tras el calandreado.

5.		Muestra de referencia sin aditivo	+ 0,2 % aditivo B	+ 0,2 % aditivo C
	Apreciación del calandreado	Difícil. Debe efectuarse inmediatamente	Fácil. Puede trasladarse en el tiempo	Fácil. Puede trasladarse en el tiempo
10.	Contracción después del calandreado.	- 8	0	0

TABLA III

Regularidad de la densidad

15.		Muestra de referencia sin aditivo	+ 0,2 % aditivo B	+ 0,2 % aditivo C
	Densidad media de la pieza moldeada	50	50	50
20.	Densidad muestra centro	47	49,5	49
	Relación densidad media a densidad muestra	1,065	1,010	1,020

25.

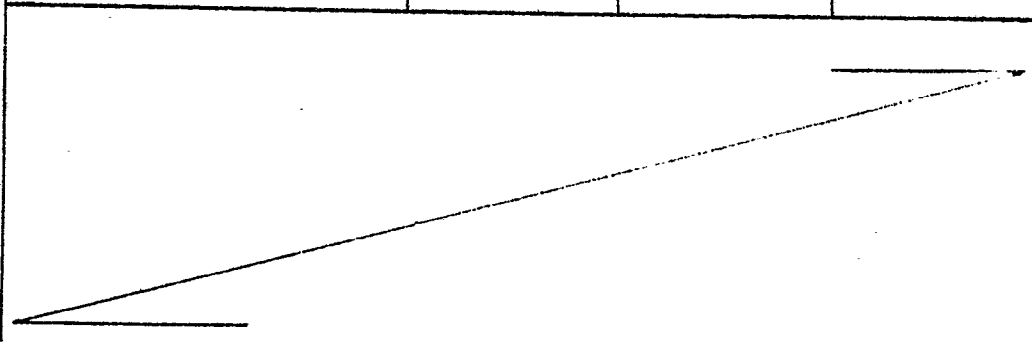




TABLA IV

Medida del rebote sobre muestras que hayan experimentado un calandreado inmediato o después de 60 h de reposo

5.	Muestra de referencia sin aditivo		+ 0,2 % aditivo B		+ 0,2 % aditivo C		+ 0,2 % aditivo D	
	calandreado		calandreado		calandreado		calandreado	
	inmed.	desp. 60 h.	inmed.	des. 60 h.	inmed.	desp. 60 h.	inmed.	desp. 60 h.
	Rebote %	55	no significativo	52	52	52	52	50

10.

TABLA V

Medida de la capacidad en  $g/cm^2$  - Determinación del "FACTOR SAG" inmediatamente después del calandreado o después de 60 h de reposo antes del calandreado.

15.

	Muestra de referencia sin aditivo		+ 0,2 % aditivo B		+ 0,2 % aditivo C		+ 0,2 % aditivo D		+ 0,2 % aditivo E	
	inmed.	desp. 60 h.	inmed.	desp. 60 h.	inmed.	des. 60 h.	inmed.	desp. 60 h.	inmed.	des. 60 h.
25	18	no significativo	17	22	18	20	25	26	28	no significativo
50	28		28	34	27	30	37	40	45	
65	44		47	58	50	52	60	67	73	
75	90		87	100	90	92	104	110	115	
FACTOR SAG	2,54		2,78	2,64	2,77	2,60	2,40	2,57	2,61	

25.

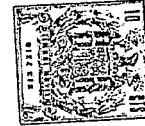
Se han utilizado las pruebas siguientes.

1 - Contracción

10 mn después de la colada, se retira la tapa del molde y se deja enfriar la espuma, sin tocarla. Se mide por intervalos de 5 mn la flexión de la espuma. Se expresa esta flexión en % con relación a la altura inicial. Puede obser-

30.

417080



barse a veces en la abertura del molde, un hinchamiento positivo de la materia. Esto será cifrado con el signo +. La cifra será seguida del signo - para la flexión. Al cabo de 35 mn la estabilización es generalmente alcanzada.

5.

2 - Calandreado

Después de 35 mn, se retira el pan de espuma del molde. Se amasa la espuma manualmente y se evalúa la facilidad con la cual la espuma encuentra de nuevo sus dimensiones y adquiere sus propiedades. Se nota la contracción residual. Esta última debe ser lo más escasa posible o incluso nula.

10.

3 - Regularidad de la densidad - Efecto de piel de superficie

Se mide la densidad media del pan de espuma en g/l comparativamente a la densidad de una muestra de 40 x 40 mm separada en el centro del pan. El efecto de piel es tanto menos marcado y la regularidad de la densidad tanto mayor, que la relación de las dos densidades medidas tiende hacia la unidad. La homogeneidad de la estructura, y por ende de la densidad, proporciona una superficie porosa y suave al tacto.

15.

20.

4 - Rebote

Se efectúan las medidas según la norma ASTM D 1564-62T. Consisten en medir el rebote de una bola de acero de peso preciso que cae de una altura determinada sobre una muestra de espuma inclinada con respecto al eje de caída. Los resultados se expresan en %. Cuanto más elevada es la cifra, mejores las características elásticas de la espuma.

25.

5 - Capacidad

Se expresa en % de aplastamiento de una muestra de 40 x 40 x 40 mm en función de la presión ejercida.

30.

41/000

6 - "FACTOR SAG"

Este factor se calcula como la relación de presiones ejercidas durante las pruebas de capacidad para aplastamientos de 65 a 25%. La relación obtenida es tanto más elevada cuanto elevadas sean también las características mecánicas de la espuma.

5.

EJEMPLO 6

Preparación de productos que responden a la fórmula

$F_1$  en la cual  $a = 2$ :

10.

a) se coloca en un matraz de 5 l., el cual se halla equipado con un refrigerante, un agitador, una ampolla de colada, un termómetro, un baño agua-hielo para enfriar su contenido y se introducen 5,5 moles de alcohol tercioamílico, 2,7 moles de alcohol isopropílico y 600 g de tolueno. Se vacía en esta solución

15.

mantenida a una temperatura de 5°C una mezcla de clorosilanos constituida por 1 mol del producto de fórmula  $T_2SiCl_2$  y 3,5 moles del producto de fórmula  $(CH_3)_2R'SiCl$ , teniendo los símbolos T y R' el significado citado anteriormente.

20.

b) cuando se termina la introducción se deja proseguir la reacción a 5°C bajo agitación durante 2 h. Se reemplaza a continuación el baño agua-hielo por un baño de agua caliente de manera que la temperatura del medio reaccional alcance 65°C en 1 h. Al cabo de este lapso de tiempo, se produce una separación de fases. Se detiene la agitación y se deja reposar la solución obtenida 45 mn en una ampolla de decantar.

25.

Se elimina la fase inferior hidroalcohólica y se destila la fase superior orgánica en principio a la presión atmosférica hasta una temperatura de 165°C en la masa a fin de eliminar el cloruro de tercioamilo formado y el tolueno y después a

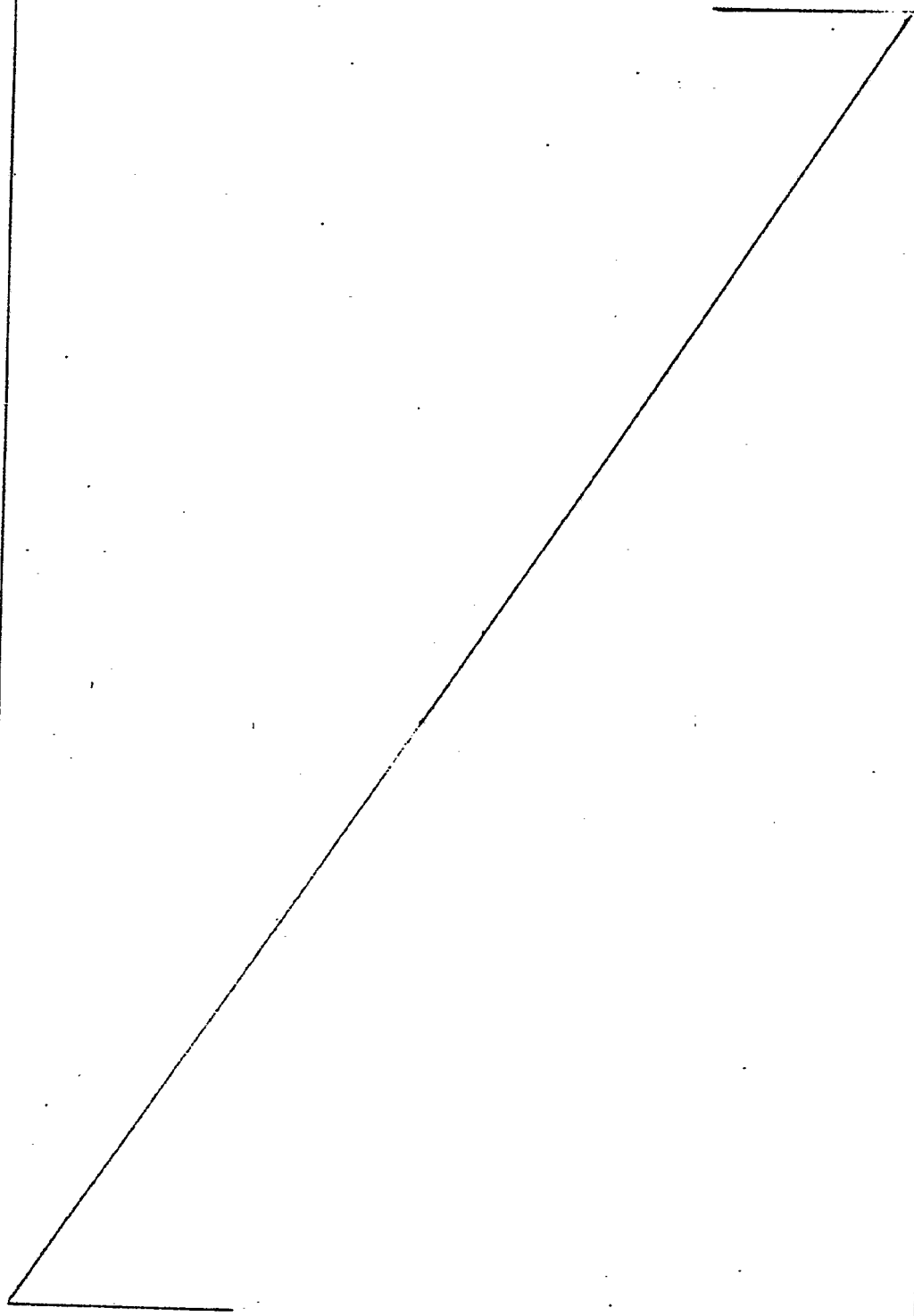
30.

presión reducida para recoger el producto deseado. En la tabla

41.000



VI que sigue se recogen las características de los compuestos organosilícicos obtenidos así como sus rendimientos.



1417080

- 21 -

TABLA VI

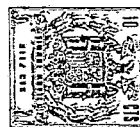
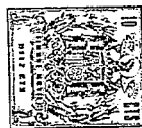
Silanos de partida		Productos obtenidos	Punto de ebullición	Densidad $d_4^{20}$	Índice de refracción $n_D^{20}$	Viscosidad en centipoises a 25°C	Rendimiento en %
$\text{CH}_3\text{R}'_2\text{SiCl}$	$\text{T}_2\text{SiCl}_2$						
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_5 = 93^\circ\text{C}$	0,909	1,445	2,23	77
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_5 = 140^\circ\text{C}$	0,973	1,49	7,4	85
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_3 = 77^\circ\text{C}$	0,831	1,407	2,04	68
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_3 = 155^\circ$	---	---	---	62
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_4 = 86^\circ$	0,912	1,445	1,84	36
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_4 = 35^\circ$	0,832	1,395	1,13	42
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_{10} = 138^\circ\text{C}$	0,855	1,429	2,95	66
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_8 = 110^\circ$	0,854	1,424	2,2	67
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_3 = 114^\circ$	0,93	1,463	2,56	65
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_{10} = 57^\circ$	0,848	1,408	1,02	38
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2$	$\text{Eb}_4 = 139 - 141^\circ\text{C}$	0,844	1,422	3,26	38



1417080

TABLA VI

Silanos de partida		Productos obtenidos	Punto ebull ción
$\text{CH}_3\text{R}'_2\text{SiCl}$	$\text{T}_2\text{SiCl}_2$		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_5 =$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_5 = 1$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_3 = 7$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_3 = 11$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_4 = 80$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Eb}_4 = 31$
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Eb}_{10} = 11$
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Eb}_8 = 11$
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Eb}_3 = 11$
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Eb}_{10} = 5$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2$	$\text{Eb}_4 = 13$ 14



47.020

Punto de ebullición	Densidad a 20° D	Indice de refracción a 20° n <sub>D</sub>	Viscosidad en cSt a 25°C	Rendimiento en %
Eb <sub>5</sub> = 93°C	0,909	1,445	2,23	77
Eb <sub>5</sub> = 140°C	0,973	1,49	7,4	85
Eb <sub>3</sub> = 77°C	0,831	1,407	2,04	68
Eb <sub>3</sub> = 155°	---	---	---	62
Eb <sub>4</sub> = 86°	0,912	1,445	1,84	36
Eb <sub>4</sub> = 35°	0,832	1,395	1,13	42
Eb <sub>10</sub> = 138°C	0,855	1,429	2,95	66
Eb <sub>8</sub> = 110°	0,854	1,424	2,2	67
Eb <sub>3</sub> = 114°	0,93	1,463	2,56	65
Eb <sub>10</sub> = 57°	0,848	1,408	1,02	38
Eb <sub>4</sub> = 139 - 141°C	0,844	1,422	3,26	38

3

EJEMPLO 7

Preparación de productos que responden a la fórmula

$F_1$  en la cual  $a = 1$ :

5. En un matraz de 5 l equipado como se describe en el ejemplo 6 se introducen 8 moles de alcohol tercioamflico, 4 moles de alcohol isopropílico y 600 g de tolueno. Se vacía en esta mezcla mantenida a una temperatura de 5°C una mezcla de clorosilanos constituida por un mol del producto de fórmula  $TSiCl_3$  y 5 moles del producto de fórmula  $CH_3R'_2SiCl$ . Se opera a continuación como se describe en la parte b) del ejemplo 6 y se obtienen compuestos organosilícicos cuyas características físicas así como los rendimientos se recogen en la tabla VII a continuación.
- 10.

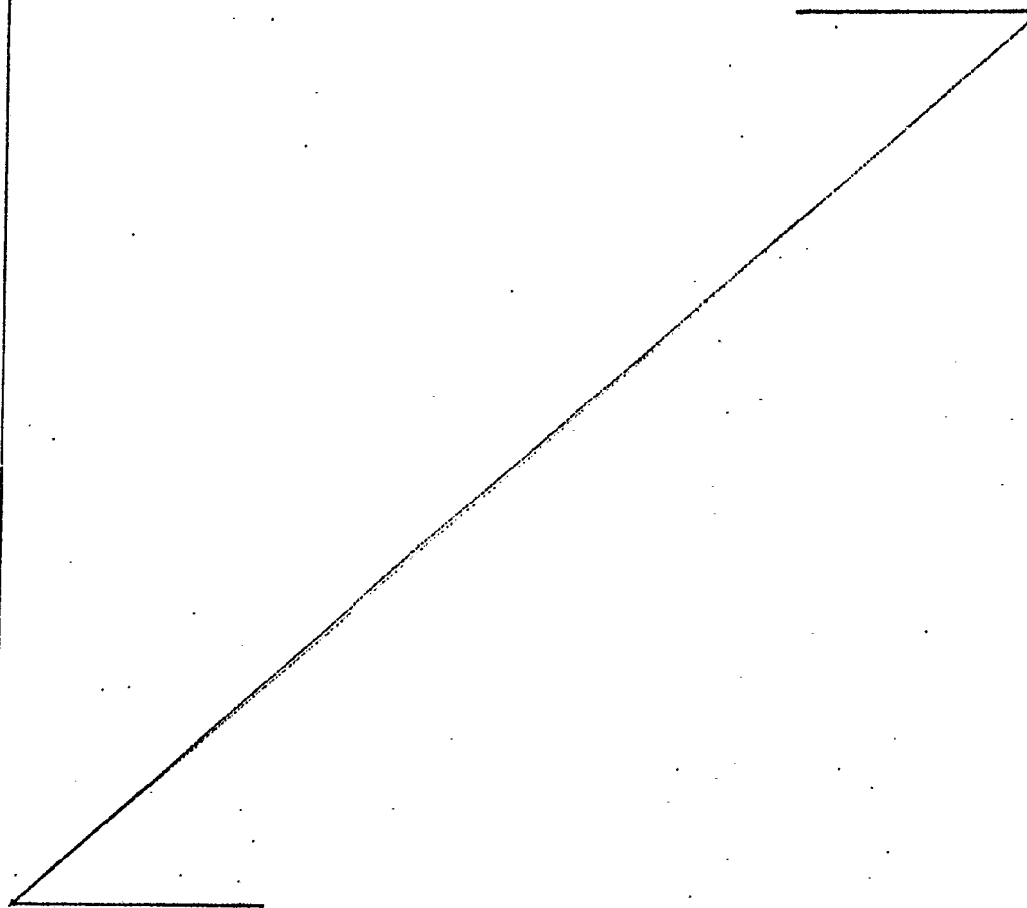


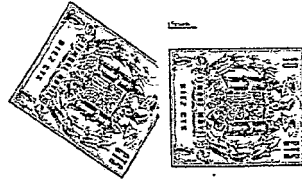
TABLA VII

Silanos de partida		Productos obtenidos	Punto de ebullición	Densidad a 20° D	Índice de refracción a 20° D	Viscosidad en cSt a 25°C	Rendimiento en %
CH <sub>3</sub> R' <sub>2</sub> SiCl	TSiCl <sub>3</sub>						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>13</sub> = 88°C	0,852	1,396	2,41	84
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>3</sub> = 127°C	0,944	1,458	4,2	76
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> SiCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>3</sub> = 160°C	1,159	1,483	Sólido	50
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>3</sub> = 70°C	0,847	1,386	1,57	68
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>5</sub> = 107°C	0,863	1,405	3,07	65
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>3</sub> = 100°C	0,851	1,404	3	87
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>3</sub> = 96°C	0,885	1,422	2,8	80
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>4</sub> = 173°C	---	---	---	52
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>4</sub> = 130°C	0,88	1,427	3,25	83
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>6</sub> = 91°C	0,883	1,415	1,9	78
H(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H) <sub>3</sub>	Eb <sub>27</sub> = 69°C	---	---	---	---
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	CH <sub>2</sub> Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	CH <sub>2</sub> Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>5</sub> = 127-129°C	0,926	1,412	3,44	81
ClCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )SiCl	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCl) <sub>3</sub>	Eb <sub>8</sub> = 146-147°C	1,087	1,438	6,04	73
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Eb <sub>1</sub> = 105°C	0,919	1,435	3,7	---



141700





14 080

Punto de ebullición	Densidad $d_{20}^D$	Indice de refracción $n_D^{20}$	Viscosidad en cSt a 25°C	Rendimiento en %
Eb <sub>13</sub> = 88°C	0,852	1,396	2,41	84
Eb <sub>3</sub> = 127°C	0,944	1,458	4,2	76
Eb <sub>3</sub> = 160°C	1,159	1,483	solido	50
Eb <sub>3</sub> = 70°C	0,847	1,386	1,57	68
Eb <sub>5</sub> = 107°C	0,863	1,405	3,07	65
Eb <sub>3</sub> = 100°C	0,851	1,404	3	87
Eb <sub>3</sub> = 96°C	0,885	1,422	2,8	80
Eb <sub>4</sub> = 173°C	---	---	---	52
Eb <sub>4</sub> = 130°C	0,88	1,427	3,25	83
Eb <sub>8</sub> = 91°C	0,883	1,415	1,9	78
Eb <sub>27</sub> = 69°C	---	---	---	---
Eb <sub>5</sub> = 127-129°C	0,926	1,412	3,44	81
Eb <sub>8</sub> = 146-147°C	1,087	1,438	6,04	73
Eb <sub>1</sub> = 105°C	0,919	1,435	3,7	---

147/000



EJEMPLO 8

Preparación de productos que responden a la fórmula  $F_1$  en la cual  $a = 0$ :

5. En un matraz de 5 l equipado como se describe en el ejemplo 6 se introducen 5 moles de alcohol tercioamílico, 2,5 moles de alcohol isopropílico y 600 g de tolueno. Se vacía en esta solución, mantenida a una temperatura de 5°C, una mezcla de clorosilanos constituida por un mol de  $SiCl_4$  y 6,5 moles del producto de fórmula  $CH_3R^m_2SiCl$ . Se opera a continuación como se muestra en la parte b del ejemplo 6 para la obtención de los compuestos organosilícicos buscados. Las características físicas y los rendimientos de estos últimos figuran en la tabla VIII que sigue.

TABLA VIII

15.	Silano de partida (fuera de $SiCl_4$ ) $CH_3R^m_2SiCl$	Productos obtenidos	Punto de ebullición	Densidad $20d_4$	Índice de refracción $n_D^{20}$	Viscosidad en cSt a 25°C	Rendimiento en %
20.	$(CH_3)_3SiCl$	$Si \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} OSi(CH_3)_3$	$Eb_6 = 70^\circ C$	0,865	1,387	3,07	70
	$CH_2=CH(CH_3)_2$ $SiCl$	$Si \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} OSi(CH_3)_2$ $CH=CH_2 \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	$Eb_5 = 110^\circ C$	0,904	1,419	3,7	75

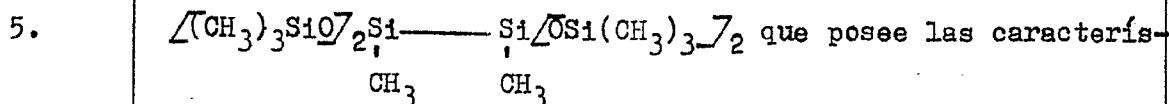
EJEMPLO 9

25. Preparación de un producto que responde a la fórmula  $F_2$  en la cual  $n = 0$ :

30. En un matraz de 5 l equipado como se muestra en el ejemplo 6 se introducen 11 moles de alcohol tercioamílico, 5,5 moles de alcohol isopropílico y 500 g de tolueno. Se vacía en esta solución mantenida a una temperatura de 5°C una mezcla de cloro-



silanos constituida por un mol del producto de fórmula  $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si}-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  y 6 moles del producto de fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Operando como se muestra en la parte b del ejemplo 6 se recoge con un rendimiento del 23% un producto de fórmula

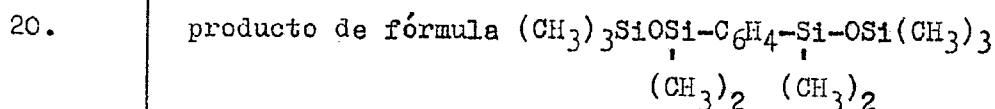


ticas físicas siguientes:  $\text{Eb}_2 = 85^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,874$   $n_D^{20} = 1,409$  viscosidad = 5,17 cSt a  $25^\circ\text{C}$ .

EJEMPLO 10

10. Preparación de un producto que responde a la fórmula  $\text{F}_2$  en la cual  $n = 0$  y  $\text{G}$  representa un radical fenileno: En un matraz de 5 l equipado como se describe en el ejemplo 6, se introducen 6 moles de alcohol tercioamílico, 3 moles de alcohol isopropílico y 600 g de tolueno. Se vacía en esta

15. solución mantenida a una temperatura de  $5^\circ\text{C}$  una mezcla de clorosilanos constituida por un mol del producto de fórmula  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$  y de 3,5 moles del producto de fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Se opera de la manera descrita en la parte b del ejemplo 6 se recoge con un rendimiento de 26% el



que posee las características físicas siguientes:

$\text{Eb}_3 = 123^\circ\text{C}$   $d_4^{20} = 0,899$   $n_D^{20} = 1,454$  viscosidad = 4,84 cSt a  $25^\circ\text{C}$ .

25. EJEMPLO 11

Preparación de un producto que responde a la fórmula  $\text{F}_2$  en la cual  $n = 0$  y  $\text{G}$  representa un radical alquileno: En un matraz de 5 l equipado como se describe en el ejemplo 6 se introducen 10,6 moles de alcohol tercioamílico, 5,3 moles de alcohol isopropílico y 600 g de tolueno. Se va-

30.



- cía en esta solución mantenida a una temperatura de 5°C una mezcla de clorosilanos constituida por un mol del producto de fórmula  $\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$  y de 6,6 moles del producto de fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Se opera como se muestra en la
5. parte b del ejemplo 6 y se recoge con un rendimiento de 28% el producto de fórmula  $\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{SiO} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{Si}} \left[ \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \right]_2$
- $\text{Eb}_4 = 116^\circ\text{C}$ .
- EJEMPLO 12
10. Se prepara una composición Y por mezcla de los ingredientes siguientes (las partes expresadas en peso):
- 100 partes de una mezcla constituida por 91 partes de un polietertriol de masa molecular 4800 y 9 partes de un polieterglicol de masa molecular 800, describiéndose la preparación
15. de estos dos poliéteres en los ejemplos 1 a 4 de la patente francesa 2.086.977
- 2 partes de agua
  - 0,8 partes de dimetilciclohexilamina
  - 0,8 parte de una solución al 33% en el dipropilenoglicol de
20. trietilenodiamina
- 10 partes de fluorotriclorometano.
- Por otra parte se prepara una composición Y' por mezcla de 70 partes de p-p'diisocianatodifenilmetano y de 30 partes de toluilenodiisocianato 80-20.
25. Se mezcla a continuación íntimamente 145 g de la composición Y y 60 g de la composición Y' y se vacía la composición Y'' resultante en un molde metálico de dimensiones 200 x 200 x 100 mm, y se cierra el molde. La retirada del molde se efectúa después de 10 mn. La muestra, desde su salida
30. del molde, se hincha ligeramente, se la calandra inmediatamente



- te por amasado a mano, adquiere flexibilidad y no presenta más que muy poca contracción, pero su superficie presenta un aspecto rugoso, su densidad es de 35 g/l. Se fabrica de nuevo una misma espuma, pero se abandona después de retirada del molde durante 35 mn; se observa al fin de este lapso de tiempo que la espuma se afloja y no tiene ya en su parte central más que una altura de 75 mm aproximadamente. Después del calandreado manual, la muestra no puede adquirir de nuevo las dimensiones que tenía a su salida del molde y su superficie presenta siempre un aspecto rugoso.
- 5.
- 10.
- Se agrega entonces a la composición Y una parte de uno de los compuestos organosilícicos sintetizados en los ejemplos 6, 7, 8, 9, 10, 11 y se prepara una serie de espumas según la técnica indicada anteriormente. La cantidad de aditivos utilizada representa 1% del peso de los poliéteres y 0,63% del peso de la composición Y".
- 15.
- En las espumas obtenidas, y comparativamente a una espuma preparada sin aditivo, se realizan las medidas indicadas en el ejemplo 5. Los resultados se recogen en las tablas IX, X, XI, XII anteriores; sin embargo no figuran en las mismas los resultados relativos a la regularidad de la densidad (tabla III) siendo las variaciones muy escasas. Por otra parte todos los compuestos organosilícicos descritos en el ejemplo 6, o en el ejemplo 7, o en el ejemplo 8, poseen cada uno una acción prácticamente idéntica en tanto que aditivos sobre las propiedades de las espumas no figura en las tablas para cada ejemplo más que un solo resultado de medidas y no un resultado por compuesto organosilícico. Este resultado es la media de los resultados obtenidos por el conjunto de los compuestos del ejemplo considerado.
- 20.
- 25.
- 30.

417080



TABLA IX

Valores de la contracción, medidos después de la apertura del molde, en función del tiempo

5.	Tiempo en mn	Muestra de referencia sin aditivo	Aditivo ejemplo 6	Aditivo ejemplo 7	Aditivo ejemplo 8	Aditivo ejemplo 9	Aditivo ejemplo 10	Aditivo ejemplo 11
	0	+ 18	+ 5	0	+ 3	0	+ 5	+ 7
	5	- 10	- 3	- 1	- 2	0	- 1	- 3
	10	- 25	- 5	- 1	- 4	- 3	- 4	- 6
10.	15	- 30	- 9	constante	- 6	- 7	- 6	- 8
	20	- 28	- 8	idem	- 6	constante	constante	- 7
	25	- 25	constante	idem	constante	idem	idem	constante
	30	- 23	idem	idem	idem	idem	idem	idem
15.	35	constante	idem	idem	idem	idem	idem	idem

TABLA X

Apreciación del calandreado - Extracto después del calandreado

20.	Muestra de referencia sin aditivo	Aditivo ejemplo 6	Aditivo ejemplo 7	Aditivo ejemplo 8	Aditivo ejemplo 9	Aditivo ejemplo 10	Aditivo ejemplo 11
25.	apreciación bastante difícil, debe efectuarse inmediatamente	fácil, puede trasladarse en tiempo	fácil, puede trasladarse en tiempo	fácil, puede trasladarse en tiempo	fácil, puede trasladarse en tiempo	fácil, puede trasladarse en tiempo	fácil, puede trasladarse en tiempo
30.	Extracto después del calandreado	- 12	- 2	0	0	- 1	- 2

417080



TABLA XI

Medida del rebote sobre muestras que hayan experimentado un calandreado inmediato o después de 60 h de reposo.

5.	Muestra de referencia sin aditivo	Aditivo ejemplo 6		Aditivo ejemplo 7		Aditivo ejemplo 8		Aditivo ejemplo 9		Aditivo ejemplo 10		Aditivo ejemplo 11		
	calandreado	calandreado		calandreado		calandreado		calandreado		calandreado		calandreado		
10.		imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	
	Rebote %	54	no significativo	54	54	54	54	54	53	53	53	52	51	52

TABLA XII

Medida de la capacidad en g/cm<sup>2</sup> - Determinación del "FACTOR SAG" inmediatamente después del calandreado o después de 60 h de reposo antes del calandreado

15.	% aplastamiento	Muestra de referencia sin aditivo	Aditivo ejemplo 6		Aditivo ejemplo 7		Aditivo ejemplo 8		Aditivo ejemplo 9		Aditivo ejemplo 10		Aditivo ejemplo 11		
		calandreado	calandreado		calandreado		calandreado		calandreado		calandreado		calandreado		
20.		imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h	imm	apr 60h
		25	13	no significativo	12,5	13,5	12	13	13	13,5	12	13	13,5	13,5	12,5
25.		50	20	21	22	22	21	22	21	21	22	23	22	22	23
		65	35	35	36	36	35	37	37	35	36	37	36	35	35
30.	FACTOR SAG	2,7		2,8	2,6	3	2,7	2,8	2,7	2,9	2,7	2,7	2,6	2,8	2,7

Con la lectura de estos resultados se observa que las espumas preparadas sin aditivos organosilícicos deben ser calandradas desde su retirada del molde para que tengan pro-

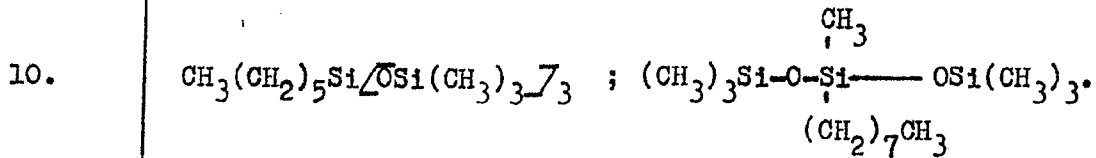
417080



piedades aceptables; sin embargo este calandreado no elimina "el efecto de piel" sobre su superficie.

EJEMPLO 13

5. Se utiliza la composición para espumas de poliuretano del ejemplo 12 y se divide en tres partes. Se agrega a cada una de estas 3 partes, en la proporción de 2% en peso, un compuesto organosilícico diferente escogido entre los tres compuestos de fórmulas  $C_6H_5Si(CH_3)_3$ ;



15. Se preparan las espumas según la técnica descrita igualmente en el ejemplo 12 y se obtiene 10 mn después de la colada en los moldes tres muestras de espumas. Se observa que cada muestra conserva íntegramente las dimensiones del molde y no presenta contracción en el tiempo, además su superficie es unida y finamente porosa. Se mide el "Factor Sag" de cada muestra y se encuentra un valor medio de 3,3 superior a los obtenidos en el ejemplo 12 tabla XII; este

20. resultado indica pues que las propiedades mecánicas de las espumas son muy buenas.

NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 20 de Julio de 1972, bajo

30. el número 72 26 231; acogiéndose por lo tanto a los benefi-

417000



5. cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO DENOMINADAS "EN FRIO"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano, denominadas "en frío", por colada de composiciones espumantes en moldes, cierre de estos últimos, formación de las espumas y retirada del molde, caracterizado porque se hace reaccionar sobre las composiciones espumantes 0,1 a 5 % de su peso de compuestos organosilícico escogidos entre:

15. - los organopolisiloxanos constituidos por motivos de fórmulas  $R_1SiO$  y  $RSiO_{1,5}$  que poseen una relación R/Si que va de 1,05 a 1,5 y que contienen al menos 1 % en peso de grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio, representando los símbolos R, idénticos o diferentes, radicales hidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 7 átomos de carbono - los

20. productos definidos que responden a las fórmulas generales:

25. 
$$(T)_a Si \left[ OSi(CH_3)R'_2 \right]_{4-a}$$

$$(CH_3)_b Si(G)_n Si-(CH_3)_b$$

$$\left[ R'_2 CH_3 SiO \right]_{3-b} \left[ OSi(CH_3)R'_2 \right]_{3-b}$$

30. en las cuales los símbolos R', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 8 átomos de carbono halogenohidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 3 átomos de carbono; representando los símbolos T, idénticos o diferentes, un átomo





141/080

5. no de hidrógeno, grupos hidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 15 átomos de carbono, halogenohidrocarbonados monovalentes que poseen de 1 a 6 átomos de carbono; el símbolo G representa un grupo hidrocarbonado divalente que posee de 1 a 15 átomos de carbono; el símbolo n representa cero ó 1; el símbolo a representa cero, 1 ó 2; el símbolo b representa 1 ó 2.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los símbolos R, idénticos o diferentes, representan radicales alquilo que poseen de 1 a 4 átomos de carbono, el radical fenilo, el radical metilfenilo; los símbolos R', idénticos o diferentes, representan radicales alquilos que poseen de 1 a 8 átomos de carbono, radicales halogenoalquilos que poseen de 1 a 3 átomos de carbono, el radical vinilo, el radical fenilo; los símbolos T, idénticos o diferentes, representan radicales alquilos que poseen de 1 a 15 átomos de carbono, radicales halogenoalquilos que poseen de 1 a 3 átomos de carbono, el radical vinilo, el radical fenilo, los radicales clorofenilos; el símbolo G representa un radical fenileno, un radical alquileno que posee de 1 a 8 átomos de carbono.

15.

20.

25. 3.- Procedimiento para la preparación de espumas flexibles de poliuretano denominadas "en frío", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 NOV. 1975

RHONE-POULENC. S. A.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
 por F. Firmado L. Gesta Fernández

