



Int. Cl.<sup>2</sup>: C08J, L

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

418380

por "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO O INTERMITENTE PARA PREPARAR UNA ESPUMA DE RESINA SINTETICA CURADA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a nuevos materiales espumados derivados de ciertas mezclas curables de polienos y polimercaptanos, y a las composiciones para su preparación.

5. Es conocido que compuestos que contienen dobles enlaces etilénicos reaccionan con mercaptanos y que, al utilizar sustancias que contienen en sus moléculas un número suficiente de enlaces dobles y grupos de mercaptano, pueden obtenerse productos reticulados.
10. Muchas de las mezclas conocidas que comprenden po



5. lienos y polimercaptanos no son apropiadas como composiciones espumantes debido a que la velocidad de gelificación y de curado es baja y así la espuma se desploma, escapando las burbujas de aire o de otro gas o vapor atrapadas antes de que la viscosidad de la composición se haga lo suficientemente alta para prevenir esto.

10. Ahora se ha encontrado que, mediante el uso de ciertos polienos en presencia de bases de Brønsted como aceleradores para la reacción de reticulación, pueden obtenerse composiciones líquidas reticulables que pueden espumarse fácilmente en forma satisfactoria.

15. La presente invención proporciona por consiguiente composiciones líquidas, autoexpandibles y autoendurecibles para la preparación de una espuma de resina sintética curada, que comprende

(i) un polimercaptano que contiene por lo menos dos grupos de mercaptano,

20. (ii) un polieno que tiene por lo menos dos dobles enlaces etilénicos, cada uno beta a un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno, siendo la suma de tales dobles enlaces etilénicos por molécula media de los grupos de polieno y de mercaptano por molécula media del polimercaptano superior a 4, y de preferencia de 5 a 8.

(iii) una base de Brønsted, y

25. (iv) un agente hinchante.

30. Asimismo se prevé un procedimiento continuo o intermitente para preparar una espuma de resina sintética curada que comprende formar una mezcla líquida que contiene el citado polieno, el citado polimercaptano, una base de Brønsted, y un agente ligante, y permitir que la mezcla espume y cure.

Esta invención proporciona asimismo espuma celular que comprende el citado polieno curado con un polimercaptano

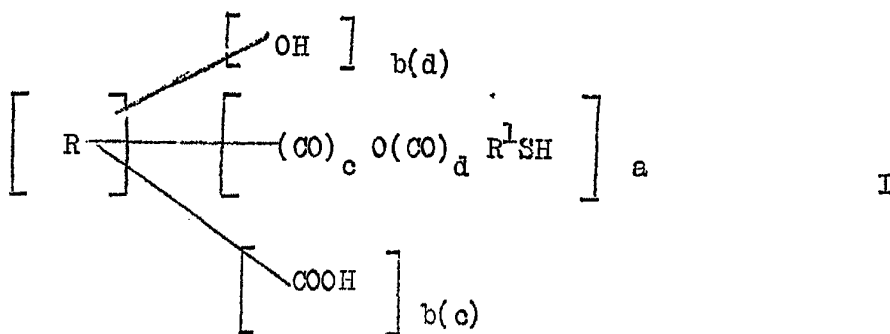


en presencia de una base de Brønsted.

Es apropiado para utilizar como componente (i) en las composiciones de esta invención una amplia gama de polimercaptanos.

5. Una clase, que es la preferida a causa de la fácil disponibilidad de la mayoría de sus miembros, comprende ésteres de ácidos monomercaptancarboxílicos con alcoholes polihídricos y de alcoholes monomercaptanmonohídricos con ácidos policarboxílicos.

10. Tales ésteres más preferidos son los de la fórmula



15.

donde

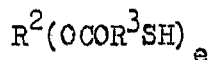
20. R representa un radical de hidrocarburo alifático o aralifático de por lo menos 2 y a lo sumo 60 átomos de carbono, que puede contener un átomo de oxígeno de éter a lo sumo,
- R<sup>1</sup> representa un radical de hidrocarburo, que puede contener un grupo de carboniloxilo a lo sumo, y
25. es de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono,
- a es un número entero de 2 a 6,
- b es 0 ó un número entero positivo de valor 3 a lo sumo, tal que (a + b) es 6 a lo sumo, y
- c y d representan, cada uno, 0 ó 1, pero no son lo mismo.
- 30.

Aún ulteriormente preferidos entre los polimercapt-



1973

tenos de la fórmula I son aquellos que son asimismo de la fórmula



II

5. donde
- $R^2$  es un radical de hidrocarburo alifático de 2 a 10 átomos de carbono,
- $R^3$  indica  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ , o  $-CH-\overset{CH_3}{|}$ , y
- e es un número entero de 3 a 6.

10. Estos ésteres se describen en la patente británica nº 1.316.416.

Son asimismo preferidos los poliésteres conteniendo mercaptano, que incluyen ésteres de ácidos monomercaptandicarboxílicos, de la fórmula

15.  $R^6 - (-(O)_g CO(O)_h R^4(O)_h CO(O)_g R^5SH)_f$  III

donde

- f es un número entero de 1 a 6,
- g y h son, cada uno, 0 ó 1 pero no son lo mismo,
- $R^4$  representa un radical orgánico divalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades  $-O-$  o  $-CO-$  indicadas,
20.  $R^5$  representa un radical orgánico divalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo al grupo  $-SH$  y a las unidades  $-O-$  o  $-CO-$  indicadas, y
25.  $R^6$  representa un radical orgánico, que puede contener por lo menos un grupo  $-SH$  cuando f es 1, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades  $-O-$  o  $-CO-$  indicadas.
- 30.



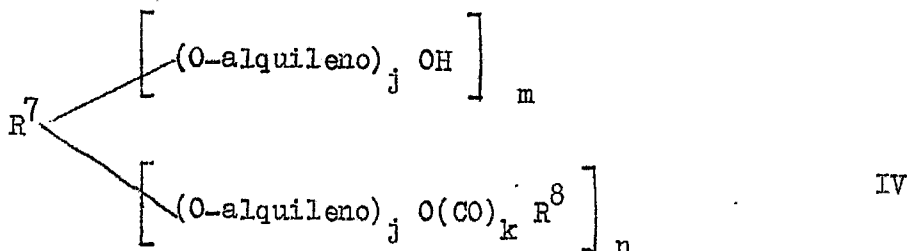
- De preferencia, cuando  $g$  es cero,  $R^4$  indica una cadena de hidrocarburo alifático saturada de 2 a 250 átomos de carbono, que puede estar substituído mediante grupos de metilo y por grupos  $-SH$ , y que puede estar interrumpida por átomos de oxígeno de éter y por grupos de carboniloxilo; cuando  $g$  es 1,  $R^4$  indica de preferencia
5. (a) un grupo de hidrocarburo alifático saturado de 2 a 10 átomos de carbono, que puede llevar un grupo  $-SH$ ,
  - (b) un grupo de hidrocarburo cicloalifático-alifático de 5 a 34 átomos de carbono, que puede contener insaturación etilénica, o
  - (c) un grupo de hidrocarburo arilénico mononuclear de 6 a 12 átomos de carbono.
- Cuando  $g$  es cero,  $R^5$  indica de preferencia un grupo de hidrocarburo alifático saturado de 1 a 3 átomos de carbono, que puede llevar un grupo de carboxilo, y, cuando  $g$  es 1, un grupo de hidrocarburo alifático saturado de 2 a 4 átomos de carbono, que puede estar substituído mediante un grupo de hidroxilo o por un átomo de cloro.
15.  $R^6$  indica de preferencia
  - (a) un grupo de hidrocarburo alifático o cicloalifático de 2 a 51 átomos de carbono, que puede llevar por lo menos un grupo  $-SH$ ,
  - (b) un grupo arilénico mononuclear o dinuclear de 6 a 15 átomos de carbono,
  - (c) una cadena de 4 a 250 átomos de carbono interrumpida por a lo menos un átomo de oxígeno de éter y substituída opcionalmente por a lo menos un grupo  $-SH$ ,
  - (d) una cadena de 6 a 750 átomos de carbono interrumpida por a lo menos un grupo de carboniloxilo y opcionalmente substituída por a lo menos un grupo  $-SH$ .
- 20.
  - 25.
  - 30.



Estos ésteres se describen en las patentes británicas nº 1.311.090 y 1.315.820.

Asimismo apropiados son los ésteres y éteres que son de la fórmula general

5.



10.

donde

cada grupo de "alquileo" contiene una cadena de por lo menos 2 a lo sumo 6 átomos de carbono entre átomos de oxígeno consecutivos,

15.

$j$  es un número entero positivo tal que el peso molecular medio del polimercaptano es por lo menos 400, pero de preferencia 10.000 a lo sumo,

$k$  es cero o 1,

$m$  es cero o un número entero positivo tal que  $(m + n)$  es 6 a lo sumo,

20.

$n$  es un número entero de 2 a 6,

$\text{R}^7$  representa el radical de un alcohol polihídrico tras eliminación de los grupos de hidroxilo alcohólicos  $(m + n)$ ,

25.

$\text{R}^8$  representa un radical alifático que contiene por lo menos un grupo de mercaptano.

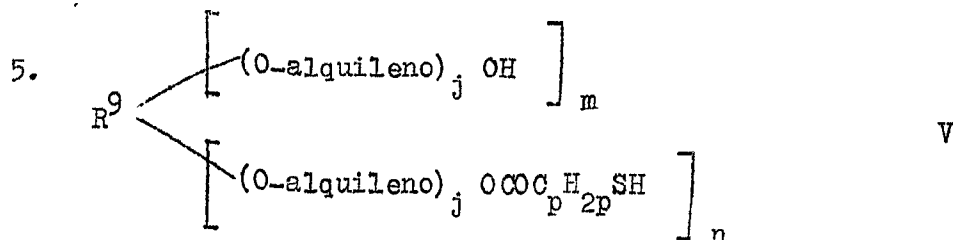
Las unidades de "alquileo" en las cadenas de poli (oxialquileo) individuales pueden ser las mismas o diferentes y pueden estar substituídas por ejemplo, por grupos de fenilo o clorometilo. Preferentemente son grupos de  $-\text{C}_2\text{H}_4-$  o

30.

$\text{C}_3\text{H}_6-$



Preferidos entre los compuestos de la fórmula IV son los ésteres de la fórmula

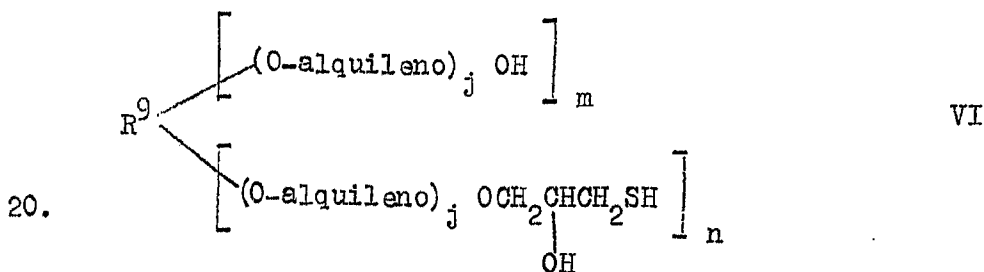


10. donde "alquileno" y j, m, y n tienen las significaciones previamente asignadas,

$R^9$  representa un radical de hidrocarburo alifático de 2 a 6 átomos de carbono,

p es 1 ó 2,

15. y los ésteres de la fórmula



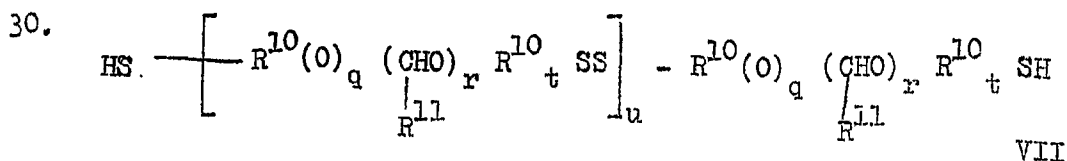
donde

$R^9$ , j, m, n, y "alquileno" tiene las significaciones previamente asignadas.

25.

Estos ésteres y éteres se describen en la patente británica nº 1.278.934.

Aún otros polimercaptanos apropiados son los polisulfuros terminados en mercaptano de la fórmula general





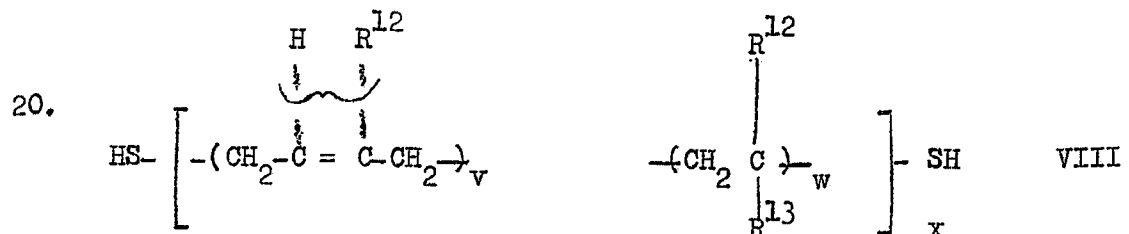
donde

5. cada  $R^{10}$  indica un grupo de hidrocarburo alquilénico que contiene de 2 a 4 átomos de carbono
- $R^{11}$  indica  $-H$ ,  $-CH_3$ , o  $-C_2H_5$ ,
- u es un número entero que tiene un valor medio de por lo menos 1, y es de preferencia tal que el peso molecular medio del polisulfuro es 10.000 a lo sumo, y
- q es cero, en cuyo caso r y t son cada uno cero, o v es 1, en cuyo caso r es cero ó 1 y t es 1.
- 10.

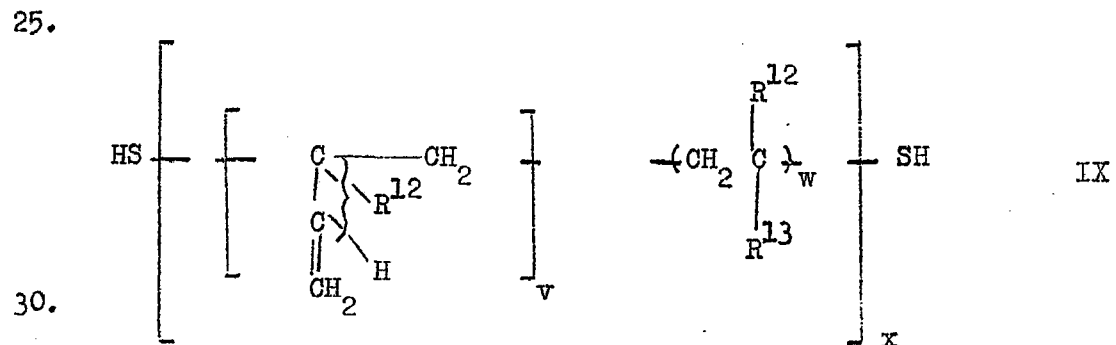
Los polisulfuros preferidos son los de la fórmula VII donde  $R^{11}$  indica hidrógeno y q y r son cada uno 1, siendo u tal que el peso molecular del polisulfuro es de 500 a 8.000

15. Estos polisulfuros se describen, entre otros, en la patente británica nº 1.316.579.

Otra clase de polimercaptanos comprende poli(butadienos) terminados en mercaptano de la fórmula



o



31 AGO. 1973

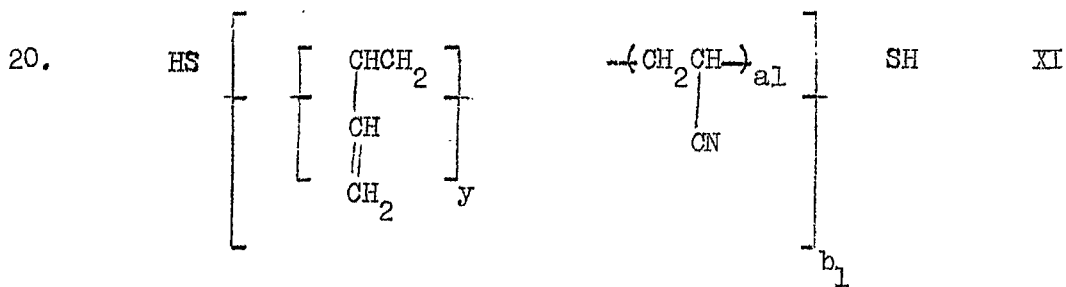
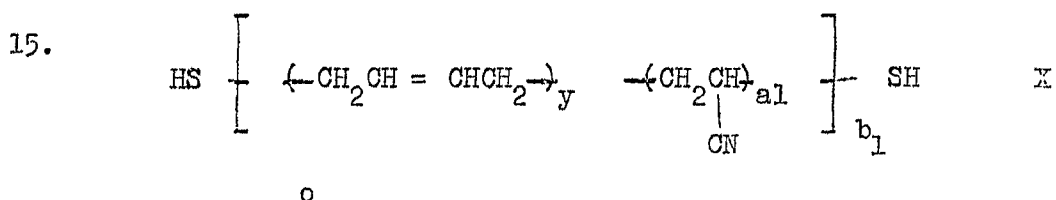


donde

cada  $R^{12}$  representa  $-H$  o  $-CH_3$ ,  
 $R^{13}$  representa  $-CN$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-COOR^{14}$ ,  
 $-C_6H_5$ , o  $-OCOR^{14}$ , donde

5.  $R^{14}$  es un grupo de alquilo de 1 a 8 átomos de carbono,  
 $v$  es un número entero de valor 1 por lo menos,  
 $w$  es cero o un número entero positivo, y  
 $x$  es un número entero tal que el peso molecular medio del polimercaptano es 500 por lo menos, pero de preferencia no más de 10,000.
- 10.

De preferencia los polimercaptanos de las fórmulas VIII o IX son asimismo de la fórmula

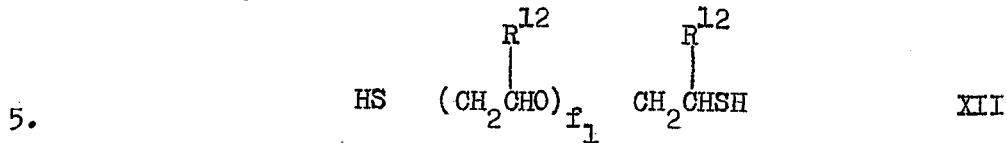


25. donde  
 $a_1$  es o cero, en cuyo caso  $y$  es 1, en cuyo caso  $y$  es un número entero de 2 a 5,  
 $b_1$  es un número entero tal que el peso molecular medio de polimercaptano es por lo menos 1.250 y a lo sumo 5.000.
- 30.

Estos polimercaptanos se describen en la patente británica nº 1.315.124.



Aun otros polimercaptanos apropiados son los de la fórmula general



donde

cada  $\text{R}^{12}$  tienen la significación previamente asignada y  $f_1$  es un número entero de 1 a 4.

10. Deseablemente, el polimercaptano contiene hasta 6 grupos de mercaptano por molécula media y por lo menos uno de los grupos de polieno y polimercaptano tiene un peso molecular medio en el intervalo de 1.000 a 6.000.

15. Usualmente, el polimercaptano se emplea en una cantidad suficiente para suministrar de 0,8 a 1,2 grupos de mercaptano por doble enlace etilénico del polieno beta para un heteroátomo. Donde la reacción de los reactivos se aparta considerablemente de la equivalencia estequiométrica, es decir, 0,5 a 0,8 o 1,1 a 1,5 grupos de mercaptano por el citado doble enlace etilénico, la espuma puede ser pegajosa. En algunos casos, tal como al hacer estructuras laminadas espumadas, es deseable esta pegajosidad.

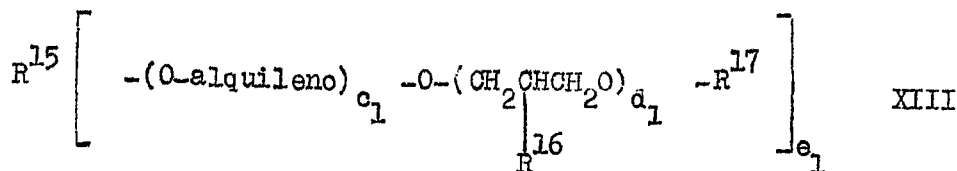
20.

Como ya se indicó, los polienos empleados contienen por lo menos dos dobles enlaces etilénicos, cada uno beta a un heteroátomo de oxígeno, nitrógeno o azufre; estos heteroátomos, que son de preferencia oxígeno, pueden ser iguales o diferentes.

25.

Los polienos preferidos para los propósitos de esta invención tienen pesos moleculares medios en el intervalo de 250 a 10.000, y son además preferidos aquellos que tienen por lo menos dos dobles enlaces etilénicos alfa para un grupo de carboniloxilo, particularmente los de la fórmula

30.



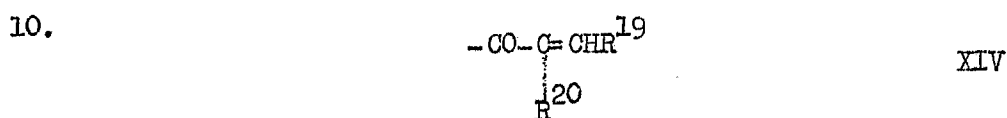
donde

5.  $c_1$  es cero o un número entero positivo de valor tal que el peso molecular medio del polieno no excede de 10.000,
- $d_1$  es cero o 1,
- $e_1$  es un número entero por valor 1 por lo menos, generalmente 6 a lo sumo, y es de preferencia 2 ó 3,
10.  $R^{15}$  indica el radical, que contiene de preferencia 60 átomos de carbono a lo sumo, que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxilo alcohólicos o fenólicos  $e_1$  o el radical acílico que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un compuesto que tiene por lo menos grupos COOH de  $e_1$ ,
15. "alquileno" tiene la significación previamente asignada,
20.  $R^{16}$  representa un grupo de la fórmula  $-OH$  o  $-OOCR^{18}$  donde  $R^{18}$  representa  $-H$  o un grupo de hidrocarburo monovalente, de preferencia de 10 átomos de carbono a lo sumo, que puede llevar substituyentes de carboxilo o alcóxicarbonilo,
25.  $R^{17}$  representa  $-H$ , un grupo de acilo monovalente, que contiene de preferencia 10 átomos de carbono a lo sumo, o el residuo, tras eliminación de un grupo  $-OH$  de un alcohol, con la previsión de que  $R^{15}$  y  $R^{17}$  no representan ambos acilo si  $c_1$  y  $d_1$  indican
30. ambos cero y que  $R^{17}$  no representa  $-H$  si  $d_1$  es 1,



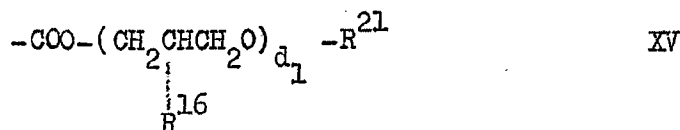
existiendo un total de por lo menos dos dobles enlaces etilénicos alfa para los grupos de carbonilo en el grupo  $R^{15}$ , y/o en los grupos  $R^{17}$  de  $e_1$ , y/o en los grupos  $R^{16}$ , de  $d_1$   $e_1$  si están presentes.

5. Aún son preferidos ulteriormente los polienos de la fórmula XIII en la que  $R^{17}$  representa el residuo monoacílico de un ácido mono- o di-carboxílico saturado o insaturado etilénicamente, y particularmente un grupo de la fórmula



donde

- $R^{20}$  indica -H, -Cl, -Br, o un grupo de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  
15.  $R^{19}$  indica -H, -COOH, o un grupo de la fórmula



20. donde  $R^{16}$  y  $d_1$  tienen las significaciones previamente asignadas y

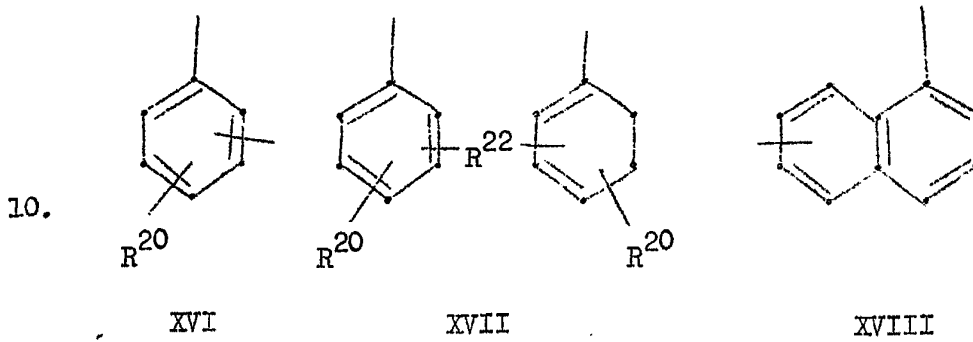
- $R^{21}$  indica -H, un grupo de hidrocarburo alquílico, arílico, aralquílico o alquénílico o un grupo de acilo alifático, aromático, o aralifático, tal que el grupo  $R^{19}$  contiene 24 átomos de carbono a lo sumo,

25.  $R^{18}$  representa de preferencia un grupo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono y que lleva c un grupo -COOH o un grupo de alcóxicarbonilo que contiene de 1 a 13 átomos de carbono, y especialmente indica -CH = CHCOOH o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH.  
30.

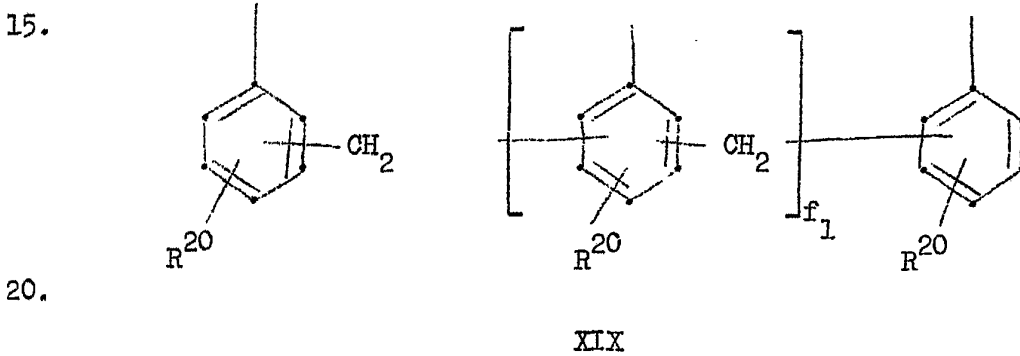


R<sup>15</sup> representa de preferencia un radical alifático que contiene de 3 a 60 átomos de carbono, especialmente un radical de hidrocarburo saturado de 6 átomos de carbono a lo sumo, o un radical de la fórmula

5.



o



donde

25.

cada R<sup>20</sup> y f<sub>1</sub> tienen las significaciones previamente asignadas, y

R<sup>22</sup> representa un enlace carbono-carbono, un grupo de hidrocarburo alquilénico de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de oxígeno de éter.

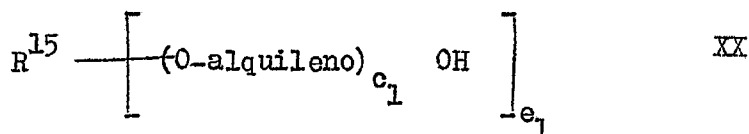
30.

Los compuestos de la fórmula XIII, donde R<sup>15</sup> es el radical que permanece tras eliminación de los grupos OH de e<sub>1</sub> de un alcohol que contiene por lo menos grupos de hidroxilo



alcohólicos  $e_1$  o, preveyendo que  $c_1$  es por lo menos 1, el radical de acilo que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un ácido carboxílico que contiene por lo menos grupos de ácido carboxílico  $e_1$  o el radical de arilo que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un fenol que contiene por lo menos grupos de hidroxilo fenólico  $e_1$ , son obtenibles al esterificar el alcohol de la fórmula

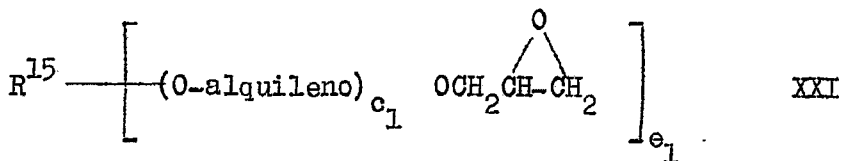
5.



10.

con un ácido carboxílico de la fórmula  $\text{HOR}^{17}$  o su anhídrido o cloruro de ácido, en el caso en que  $d_1$  es cero, mientras que aquellos en donde  $d_1$  es 1, son obtenibles al convertir el alcohol de la fórmula XX en su éter glicidílico de la fórmula

15.



20.

seguido por abertura del anillo de epóxido indicado a través de la reacción con el ácido carboxílico de la fórmula  $\text{HOR}^{17}$ .

Los compuestos de la fórmula XIII, donde  $R^{15}$  es el radical acílico que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un ácido carboxílico que contiene por lo menos grupos de ácido carboxílico  $e_1$  y  $c_1$  es cero, son obtenibles por esterificación del ácido carboxílico de la fórmula  $R^{15}(\text{OH})_{e_1}$  o su anhídrido con un alcohol de la fórmula  $R^{16}\text{OH}$ , donde  $d_1$  es cero, mientras que aquellos donde  $d_1$  es uno son obtenibles por reacción del ácido  $R^{15}(\text{OH})_{e_1}$  con un éter glicidílico o un éter glicidílico.

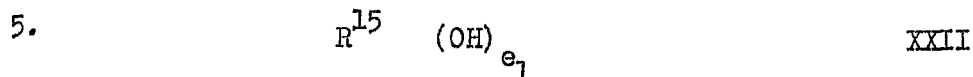
25.

30.

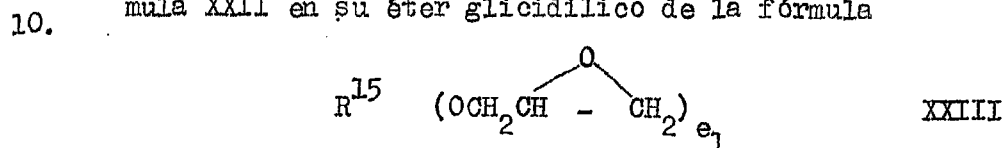
Los compuestos de la fórmula XIII, donde  $R^{15}$  es el



radical arílico que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxilo fenólicos  $e_1$  y  $c_1$  y  $d_1$  son cada uno, cero, son obtenibles por esterificación del fenol de la fórmula

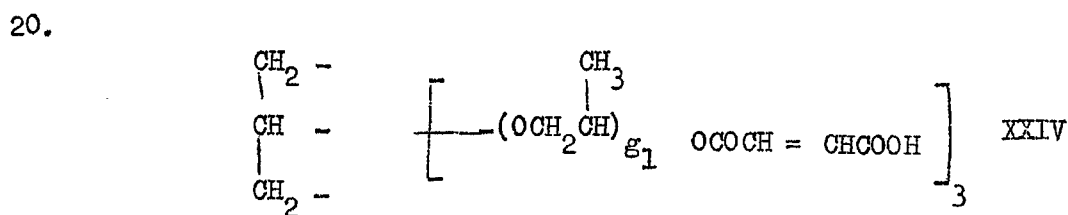


con un ácido carboxílico de la fórmula  $HOR^{17}$  o su anhídrido o cloruro de ácido, mientras que aquellos donde  $c_1$  es cero y  $d_1$  es 1 son obtenibles por conversión del fenol de la fórmula XXII en su éter glicidílico de la fórmula



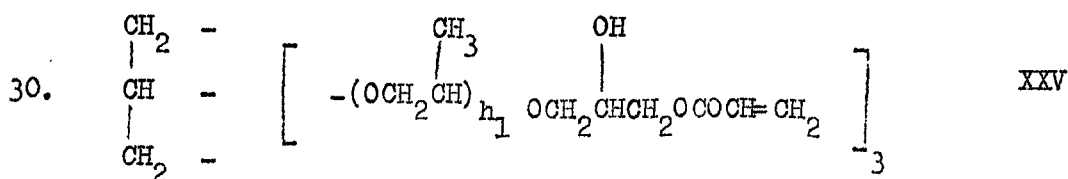
15. seguido por abertura del anillo indicado a través de la reacción con el ácido carboxílico de la fórmula  $HOR^{17}$  o por reacción del fenol de la fórmula XXII con un éster o éter glicidílico.

Polienos específicos preferidos son substancialmente los de la fórmula



25. donde

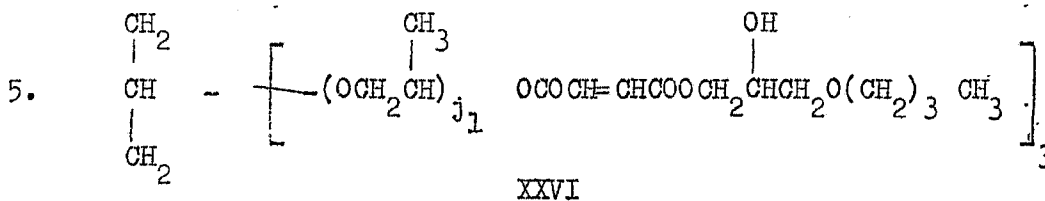
$g_1$  es un número entero de valor medio de 2,9 a 16,8 o tan elevado como 22,6,





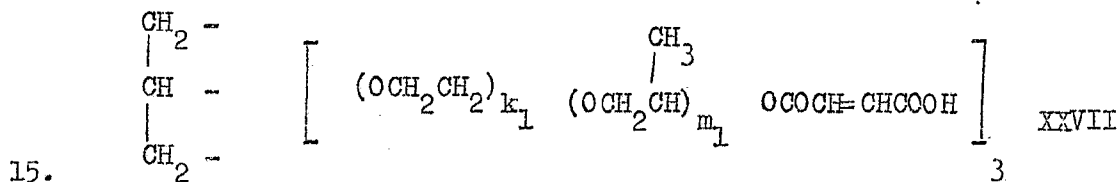
donde

$h_1$  es un número entero de valor medio de 3,5 a 22,6,



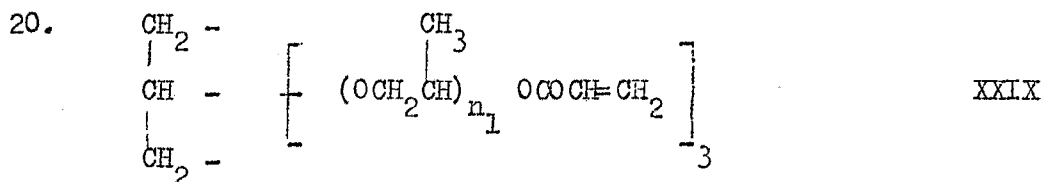
donde

10.  $j_1$  es un número entero de valor medio de 22,6,



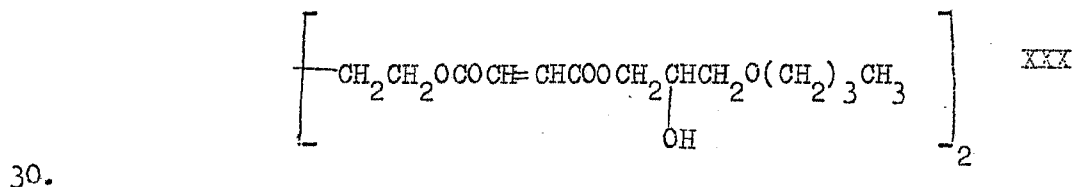
donde

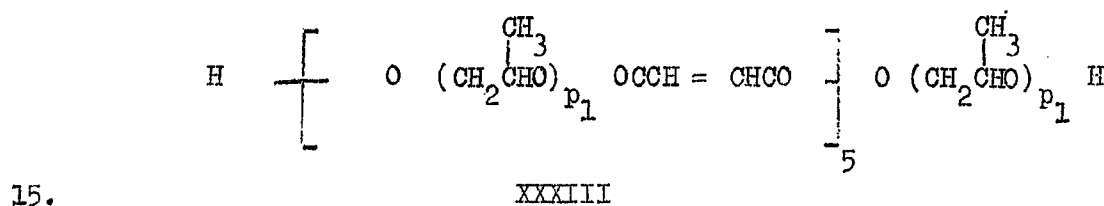
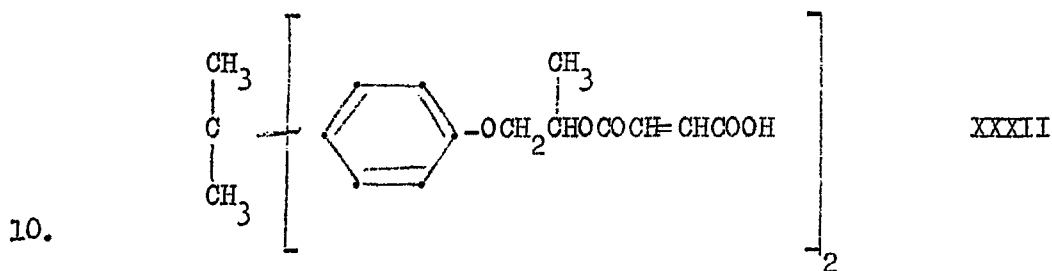
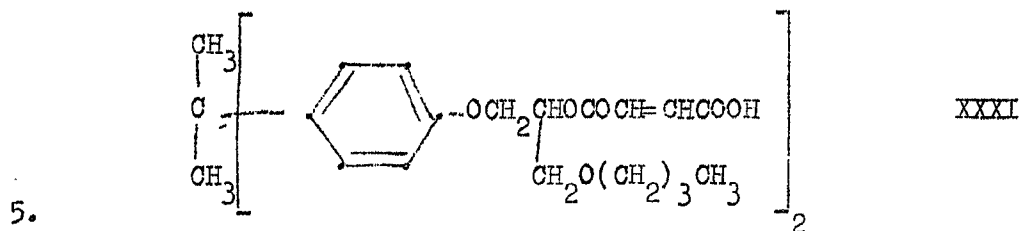
$k_1$  es un número entero de valor medio 2,62 y  $m_1$  es un número entero de valor medio 17,6,



donde

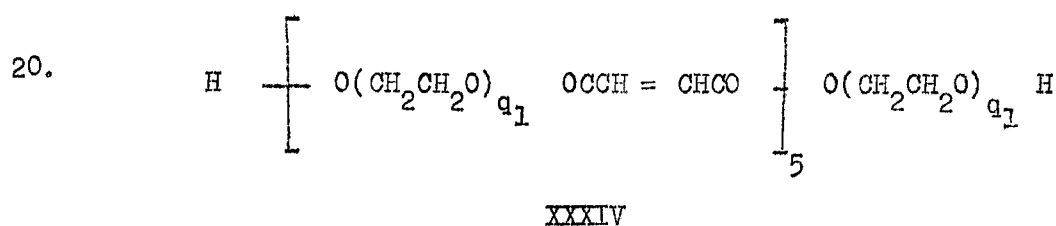
25.  $n_1$  es un número entero de valor medio 22,6,





donde

$p_1$  es un número entero de valor medio 12,6,



donde

25.  $q_1$  es un número entero de valor medio 13,2.

30. Como ya se ha indicado, las composiciones de esta invención contienen, en calidad de acelerador para la reacción entre el polieno y el polimercaptano, una base orgánica o inorgánica de Brønsted. Ejemplos de bases apropiadas son las monoaminas primarias, secundarias y terciarias tal como



- trietilamina, N,N-dimetilanilina, y N-bencildimetilamina, y especialmente las alcanolaminas, tal como mono-, di-, y tri-etanolamina, y las alquilenopoliaminas, tal como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetileno-
5. pentamina, propan-1,2-diamina, propan-1,3-diamina, y hexametileno-
10. diaminas, los hidróxidos de amonio cuaternarios, tal como hidróxido de tetrametilamónico, los hidróxidos inorgánicos (especialmente hidróxido de sodio), y las sales inorgánicas de reacción alcalina, tal como fosfato trisódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato amónico, bicarbonato amónico, pirofosfato sódico, y acetato sódico.

El agente hinchante puede ser

15. (a) una sustancia inerte que vaporiza a la temperatura alcanzada por la composición de polieno-polimercaptano cuando cura, o espontáneamente o por calentamiento externo, o
- (b) un compuesto que es inerte al polieno y al polimercaptano pero descompone a las temperaturas antes citadas para desprender un gas, o
20. (c) una sustancia que reacciona con el polieno o el polimercaptano para liberar un gas, o
- (d) puede ser un gas o vapor, incorporado en forma finamente dividida en la composición que gelifica

25. Substancias del tipo (a) son usualmente líquidos orgánicos inertes que pueden dispersarse fácilmente, por ejemplo, como una emulsión, en el polieno y/o el polimercaptano. Son generalmente inmiscibles en agua y hierven, bajo presión atmosférica, entre 30° y 100°C. Clases específicas de estos líquidos orgánicos son los hidrocarburos de parafina de hasta 6 átomos de carbono, tal como n-pentano, y parafinas cloradas, bromadas o fluoradas de hasta 3 átomos de
- 30.



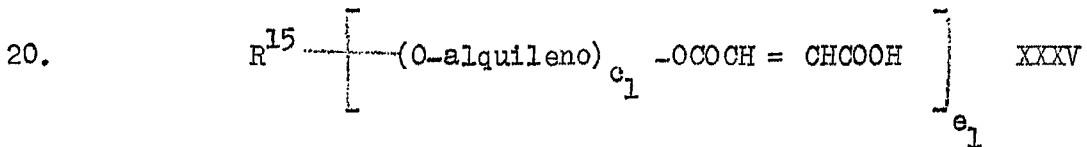
carbono, tal como el tricolorotrifluoroetano.

Los compuestos del tipo (b) son usualmente sólidos que descomponen para desprender nitrógeno o anhídrido carbónico, siendo ejemplos el 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo),  
5. la p,p'-oxibis(bencensulfonilhidrazida), la azodicarbonamida, la dinitrosopentametilenotetramina, y los dicarbonatos de sodio y amonio.

Los compuestos del tipo (c) pueden ser carbonatos o bicarbonatos, conteniendo el polieno o el polimercaptano grupos de carboxilo. Los carbonatos y bicarbonatos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo son convenientes de utilizar, cuando son los compuestos de amonio y guanidina correspondientes.  
10.

La espuma puede producirse asimismo al hincharla, o al sacudirla por medio de un agitador a alta velocidad, en un gas tal como aire, nitrógeno, o anhídrido carbónico.  
15.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de esta invención, el polieno es de la fórmula



donde

$R^{15}$ , "alquileo",  $c_1$  y  $e_1$  tienen las significaciones previamente asignadas,

25. y el agente hinchante es carbonato amónico, bicarbonato amónico, o el carbonato o bicarbonato de un metal alcalino o alcalinotérreo.

Es conveniente adicionar el carbonato o bicarbonato de metal alcalino como una solución acuosa: la inclusión de cantidades limitadas de agua no es perjudicial para la formación de espuma.  
30.



Ciertas bases de Brønsted apropiadas como aceleradores en las composiciones de esta invención pueden asimismo servir como el agente hinchante, por ejemplo un carbonato o bicarbonato de metal alcalino en conjunción con un polieno o

5. polimercaptano que contiene grupos de carboxilo.

Las composiciones espumadas pueden utilizarse en aplicaciones convencionales para materiales plásticos sintéticos espumados, incluyendo la formación de estructuras sandwich para propósitos de aislado térmico o acústico, que comprenden una capa del material de espuma entre láminas de papel, madera, material plástico, metal, o textiles. La composición, cuando se cura, es usualmente adhesiva, y de acuerdo con una realización preferida de la invención estructuras textiles que contienen un inserto espumado se producen al aplicar la composición a una lámina de un textil, dejando que se verifique el espumado, contactar la masa de espuma antes de que se complete el curado con una lámina del mismo textil o diferente, y dejar que se una el conjunto. Las estructuras así preparadas son resistentes a las soluciones acuosas a detergentes y a disolventes utilizados en la limpieza en seco.

10.

15.

20.

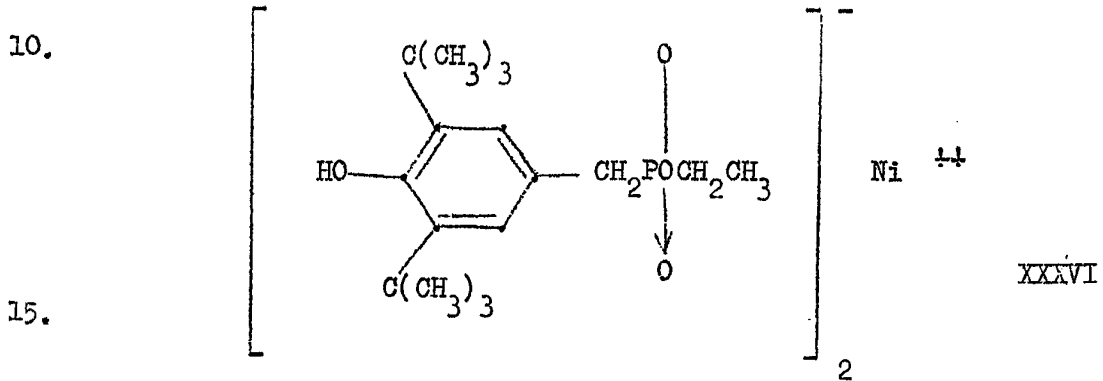
Las composiciones pueden contener materias coloreantes, retardadores de la llama, materias de carga, tal como vermiculita, y agentes tensioactivos. Particularmente, si el polieno y/o el polimercaptano tiene una cadena de poli(oxialquileno) las composiciones pueden asimismo contener sustancias que estabilicen el producto curado contra los efectos adversos de la luz. Estabilizadores apropiados incluyen los compuestos que tienen por lo menos un grupo de hidroxilo fenólico y por lo menos un grupo de alquilo, o de alcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono en el mismo anillo bencénico, especialmente compuestos que tienen de 1 a 4 anillos de benceno, por lo menos uno de los cuales lleva un grupo de hidroxilo fenólico

25.

30.



orto a tal grupo de alquilo o de alcoxilo. Ejemplos específicos de estabilizadores apropiados incluyen 1,1-bis(3,5-di-terciobutil-2-hidroxifenil)butano, 1,1bis(3-terciobutil-2-hidroxifenil)butano, 1,1bis(2-terciobutil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano, 5. bis(3-terciobutil-2-hidroxi-5-etilfenil)metano, sulfuro de bis(3-terciobutil-4-hidroxi-6-metilfenil), 3-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, tetraeritritilo, y el complejo de níquel de la fórmula



Usualmente, se emplea aproximadamente 0,1 a 5% en peso del estabilizador, calculado sobre el peso del polimercaptano y/o polieno que contiene poli(oxialquileno).

20. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otra forma y las temperaturas son en grados celsius. Los polioles, I, II, III, IV, V y VII son polioxipropileno-trioles (aductos de glicerina-óxido de propileno) de peso molecular medio 4.000, 3.000, 700, 600, 530, y 750, respectivamente. El poliol VI es un aducto de peso molecular medio 3.500, de glicerina con óxido de etileno y óxido de propileno (10 : 90 partes en peso, respectivamente) siendo los grupos de hidroxilo terminales predominantemente secundarios.
25. El poliol VIII es un polioxietilenglicol de peso molecular medio 600.
- 30.



Los polienuos y polimerceptanos empleados se obtuvieron en la forma siguiente.

Polienuo I

5. Una mezcla de poliol I (200 g), anhídrido maléico (14,7 g), y N-bencildimetilamina (2g) se agitó a 120° por 1 hora 3/4. El producto es substancialmente el tris(hidrógeno-maleato) de la fórmula XXIV, donde  $g_1$  es un número entero de valor medio 22,6.

Polienuos II y VI

10. Estos se prepararon en la misma forma que el polienuo U utilizando, respectivamente, poliol II y poliol IV. El polienuo II y el polienuo VI pueden representarse asimismo por la fórmula XXIV, indicando entonces  $g_1$  un número entero de valor medio 16,8 y 2,9 respectivamente.

15. Polienuo III

20. El éter triglicidílico de poliol I (que tiene un contenido de epóxido de 0,58 equivalentes/kg) (200 g), ácido acrílico (8,4 g), trietilamina (2 g), e hidroquinona (0,2 g) se agitaron a 120° por 3 horas, en cuyo tiempo el contenido de epóxido de la mezcla descendió a cero. El producto, el polienuo III, es substancialmente de la fórmula XXV, donde  $h_1$  es un número entero de valor medio 22,6.

Polienuo IV

25. Acido acrílico (39 g), trietilamina (2,4 g), e hidroquinona (0,2 g) se agitaron juntos a 80° mientras el éter triglicidílico de poliol III (que tiene un contenido de epóxido de 2,7 equivalentes/kg) (200 g) se adicionó durante 75 minutos. La mezcla se agitó por 1 hora ulterior a 80° y luego por 3 horas a 120°, en cuyo tiempo su contenido de epóxido descendió a cero.
- 30.



El producto, polieno IV, es substancialmente de la fórmula XXV donde  $h_1$  es un número entero de valor medio 3,5.

#### Polieno V

5. Se agitó a 120° por 1 hora una mezcla de poliol I (500 g), anhídrido maleico (36,5 g) y N-bencildimetilamina (5 g).

10. A esta mezcla, agitada a 120°, se adicionó luego éter n-butil glicidílico de contenido epóxido 7,1 equivalentes/kg (49 g, es decir 0,9 de proporción molar), y se continuó la agitación a 120° por 100 minutos, en cuyo tiempo el contenido epóxido del producto fué cero.

15. El producto, polieno V, es substancialmente el éster tris(3-n-butoxi-2-hidroxi-n-propílico) del tris(3-carboxiacrilato) de poliol I, es decir, es substancialmente de la fórmula XXVI pero contiene, por molécula media, 0,1 moles de polieno I.

#### Polieno VII

20. Se agitó a 80° por 2 horas una mezcla de poliol VI (875 g), anhídrido maleico (73,5 g), y trietilamina (13,3 g) en cuyo tiempo el contenido de anhídrido maleico libre, cuando se midió por espectroscopia infrarroja, había descendido a cero. El polieno VII es substancialmente de la fórmula XXVII.

#### Polieno VIII

25. A una solución agitada de poliol I (200 g) y trietilamina (22 g) en acetona seca (200 g) se adicionó cloruro acrílico recientemente destilado (20 g), la mezcla se agitó a temperatura ambiente por 1 hora, y luego se calentó bajo reflujo, por 5 horas. Después, se filtró, se adicionó p-metoxifenol (0,2 g) para inhibir la polimerización, y la acetona se evaporó bajo presión reducida.
- 30.



El polieno VIII es esencialmente de la fórmula XXIX.

Polieno IX

5. Se mezclaron y calentaron a 120° éter diglicídico de butano-1,4-diol de contenido epóxido 7,4 equivalentes/kg (108 g), ácido itacónico (65 g), éter n-butil glicídico (28,1 g), N-bencildimetilamina (2 g), e hidroquinona (0,2 g) cuando se verificó una reacción hexotérmica, la temperatura de la mezcla se elevó a 250°. El producto se enfrió rápidamente a 120° y se calentó a esta temperatura por 1 hora. El polieno IX es substancialmente de la fórmula XXX.
- 10.

Polieno X

15. 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (114 g), éter n-butil glicídico (130 g), y N-bencildimetilamina (2 g) se calentaron a 120° por 1 hora, y luego se enfrió a 70°. Se adicionó anhídrido maléico (98 g) y se continuó el calentamiento a 120° por 100 minutos. El polieno X es substancialmente de la fórmula XXXI.

Polieno XI

20. Se calentó 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (114 g) con óxido de propileno (30,5 g) a temperatura de reflujo (61°). Se adicionó una solución acuosa al 40% de sosa cáustica (0,57 g) y la reacción se dejó continuar por 50 minutos, durante cuyo tiempo se incrementó la temperatura a 66°. Se adicionó más solución al 40% de sosa cáustica (0,57 g) y la mezcla se calentó a reflujo por 2 horas ulteriores, elevándose la temperatura a 100°. Se adicionó óxido de propileno (30,5 g) y se continuó refluendo por 4 horas ulteriores, durante cuyo tiempo se incrementó la temperatura a 140°. La solución se enfrió a 100° y se adicionaron anhídrido maléico (98 g) y N-bencildimetilamina (2,75 g) y la mezcla se calentó a 120° por 100 minutos. El polieno XI es substancialmente de la fórmula XXXII.
- 25.
- 30.



Polieno XII

5. Se agitaron conjuntamente poliol VII (300 g), anhídrido maleico (32,66 g), y xileno (66,7 g) y se calentó bajo reflujo (170°) por 1 hora. La solución se enfrió a 150°, se adicionó 3,33 g de ácido toluen-p-sulfónico, se calentó de nuevo a reflujo, y el agua liberada en la esterificación se eliminó por destilación azeotrópica utilizando una trampa Dean y Stark. La mezcla se refluyó por 3 horas y media, colectándose 6 cc de agua. La solución se enfrió a 50° y se neutralizó con solución acuosa de bicarbonato de potasio, y se eliminaron agua y xileno por destilación y se filtró el residuo. El polieno XII es substancialmente de la fórmula XXXIII.
- 10.

Polieno XIII

15. Este se obtuvo en una forma similar al polieno XII, a partir de polieno VIII (240 g), y es substancialmente de la fórmula XXIV.

Politiol I

Es tetratibglicolato de pentaeritritol.

Politiol II

20. Es hexa(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol.

Politiol III

Es tritiglicolato de 1,1,1-trimetilolpropano.

Politiol IV

Es tritiglicolato de glicerina.

Politiol V

24. Es el tritiglicolato de poliol III.

Politiol VI

Es el éter tri(2-hidroxi-3-mercaptopropílico) de poliol V.

Politiol VII

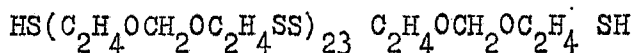
30. Es un poliéster terminado en mercaptano producido



en una forma convencional a partir de glicerina (1 mol), ácido adípico (4 moles), butan-1,4-diol (4 moles), y ácido tioglicólico (3 moles): su contenido de mercaptano es 2,35 equivalentes/kg.

5. Politiol VIII

Es un polisulfuro terminado en mercaptano que es esencialmente de la fórmula media



XXXVII

10.

Politiol IX

Es el tritrioglicolato de poliol I.

Politioles X, XI, y XII

Son poliésteres terminados en mercaptano producidos a partir, respectivamente, de poliol II (1 mol), ácido tiomálico, (3 moles), y n-pentanol (3 moles); poliol III (1 mol), ácido adípico (3 moles) butan-1,4-diol (3 moles), y ácido tioglicólico (3 moles); y butan-1,4-diol (6 moles) y ácido tiomálico (5 moles): sus contenidos de tiol fueron 0,83, 1,78 y 3,98 equivalentes/kg.

20.

EJEMPLO 1

Se mezcló poliemo I (27 g) con 2 g de politiol I; a esta mezcla se adicionó 2 cc de una solución acuosa al 25% de carbonato sódico, y la totalidad se agitó hasta que se inició la evolución de anhídrido carbónico. Resultó una espuma flexible, blanca, de densidad 0,207 g/cc. Una muestra típica tenía el 85% de las celdas abiertas. Al incluir una gota de un agente tensioactivo en la mezcla, se obtuvo una espuma con celdas muy grandes. Se obtuvieron resultados similares al utilizar, en lugar del carbonato de sodio, 2 cc de una solución acuosa al 15% de bicarbonato de sodio o de una solución acuosa al 25% de carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, car-



bonato de potasio, bicarbonato de potasio, o carbonato de guanidina.

5. Al utilizar 4 cc, en lugar de 2 cc de la solución de carbonato de sodio, se obtuvo una espuma dura, más densa, mientras que, al utilizar solamente 1 cc de la solución de carbonato de sodio, se produjo una espuma muy elástica, de densidad 0,54 g/cc.

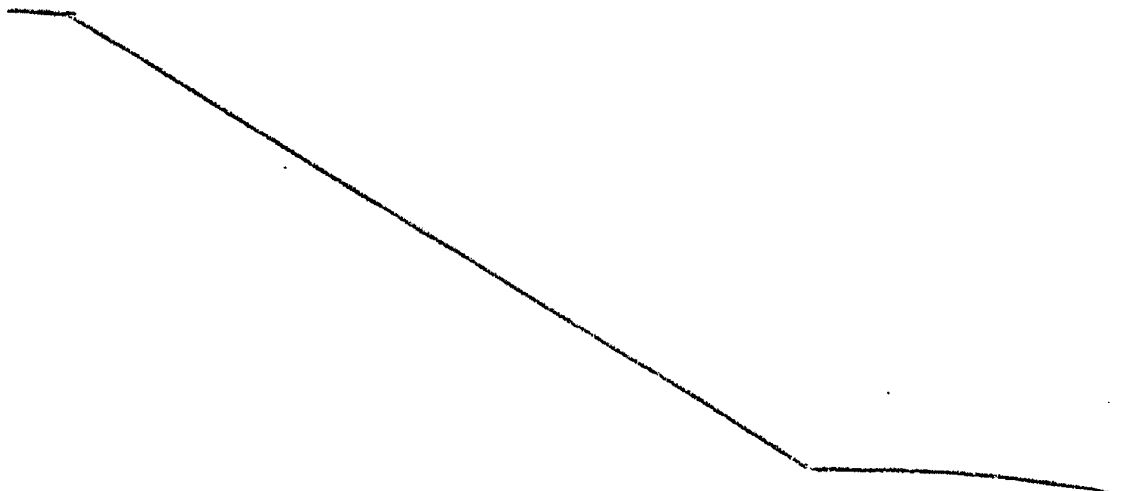
10. En el experimento, se adicionaron 6 g de carbonato de calcio pulverizado, así como también la solución de carbonato de sodio, para dar una espuma densa y tenaz.

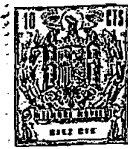
#### EJEMPLO 2

15. Se adicionó una solución acuosa de carbonato de sodio (25%, 1cc) a una mezcla de 10 g de poliemo II y 1 g de politol I y la totalidad se agitó hasta que se inició el espumado. Se produjo una espuma flexible, blanda y blanca de densidad 0,16 g/cc.

#### EJEMPLO 3

20. Se produjeron espumas al mezclar 14,4 g de poliemo I con los componentes indicados en la tabla siguiente de acuerdo con el procedimiento descrito en la primera parte del ejemplo I.





Experimento Nº	Polimercaptano	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> acuoso al 25%
1.	Politiol II 1.1 g	1 ml
5.	2 Politiol II 2.2 g	2 ml
	3 Politiol III 1.4 g	1 ml
	4 Politiol IV 1.1 g	1 ml
10.	5 Politiol V 3.3 g	1 ml
	6 Politiol VI 2.5 g	1 ml
15.	7 Politiol VII 3.3 g	1 ml

#### EJEMPLO 4

20. A 5 cc de cloruro de metileno conteniendo una gota de dietilenotriamina se adicionó 1,1 g de politiol I y 14 g de polieno III. La mezcla se agitó hasta que se inició la gelificación, luego se situó en un horno, se calentó a 100°, por 15 minutos. Resultó una espuma gomosa.

#### EJEMPLO 5

25. Se repitió el ejemplo 4, utilizando n-pentano en lugar de cloruro de metileno, 4 g de politiol VIII en lugar de politiol I, y 14 g de polieno I en lugar de polieno III.

#### EJEMPLO 6

30. Se repitió el ejemplo 4, conteniendo asimismo la mezcla 10 g de carbonato cálcico pulverizado y reemplazándose el polieno III por 3,3 g de polieno IV.



EJEMPLO 7

Se repitió el ejemplo 4, utilizándose 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano en lugar del cloruro de metileno y 14,3 g de poliemo V en lugar del poliemo III.

EJEMPLO 8

5. Se mezcló politiol IX (7,5 g) con 7,5 g de poliemo I y se dispersó en la mezcla 1,5 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo). Después de 30 minutos, se inició la gelificación, y la mezcla se situó en un horno calentado a 120° por 15 minutos, resultando una espuma gomosa, flexible.

10. EJEMPLO 9

- Se repitió el experimento descrito en la primera parte del ejemplo I, extendiéndose la composición, justo hasta que se inició el espumado, sobre una pieza de tela de punto en lana y se intercaló entre ésta y una pieza similar de tela. El conjunto resultante tenía buena adhesión entre la espuma y la tela, y además era resistente al lavado a máquina en soluciones acuosas calientes de jabón.

15. En otro experimento la composición se extendió sobre una lámina de acero estañado de 0,3 mm de espesor y se intercaló entre ésta y una lámina de acero similar: el inserto espumado (grosor 3 mm) se adhirió fuertemente al metal.

EJEMPLO 10

20. Se repitió el experimento descrito en la primera parte del ejemplo I, extendiéndose la composición para un espesor de 0,5 cm, hasta que se inició la formación de espuma sobre una cartulina. En otro experimento se aplicó la misma mezcla espumante, de aproximadamente 3 cm de espesor, en torno de un vial de vidrio. El vial encapsulado se dejó caer libremente desde una altura de 60 metros sobre una superficie de hormigón: el vial no se rompió.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 11

Se mezclaron poliemo VII (13,85 g) y politiol I (5 g) con 1 cc de solución acuosa al 25% de carbonato de sodio a temperatura ambiente: resultó una espuma curada, semi-rígida.

5.

EJEMPLO 12

Una cubrición de suelo con el dorso de espuma se produjo al recubrir cuadrados de linóleo con la capa de la masa espumante preparada como se ha descrito en la primera parte del ejemplo 1.

10.

EJEMPLO 13

Se repitió el ejemplo 3, utilizando politioles X a XII en lugar de politiol VII y polienos XXXI o XXXII en lugar de poliemo I.

15.

EJEMPLO 14

Se repitió el ejemplo 4, utilizando poliemo XXIX, XXX, XXXIII o XXXIV en lugar de poliemo III.

= . =

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 40652/72 depositada el 1.9.72 y completada el

20.

1. Un procedimiento continuo o intermitente para preparar una espuma de resina sintética curada, caracte-

*Pg*



rizado por formarse una composición líquida autoexpandible y autoendurecible constituida por los agentes reaccionantes integrados por:

- 5. (i) un polimercaptano que contiene por lo menos dos grupos de mercaptano, y
- (ii) un polieno que tiene por lo menos dos dobles enlaces etilénicos, cada uno beta a un átomo de nitrógeno, azufre, u oxígeno, siendo la suma de tales dobles enlaces etilénicos por molécula media del polieno y de los grupos de mercaptano por molécula media del polimercaptano superior a 4, con
- 10. (iii) una base de Brønsted, en calidad de acelerador de la reacción, y
- 15. (iv) un agente hinchante formador de la espuma en la reacción, y permitir que la composición espume y cure.

20. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente la suma de los citados dobles enlaces etilénicos por molécula media del polieno y de los grupos de mercaptano por molécula media del polimercaptano es de 5 a 8.

25. 3. Un procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque, en la reacción, la dosis de polimercaptano se selecciona en una cantidad suficiente para suministrar de 0,5 a 1,5 grupos de mercaptano por el citado doble enlace etilénico del polieno.

*Pg*

418380



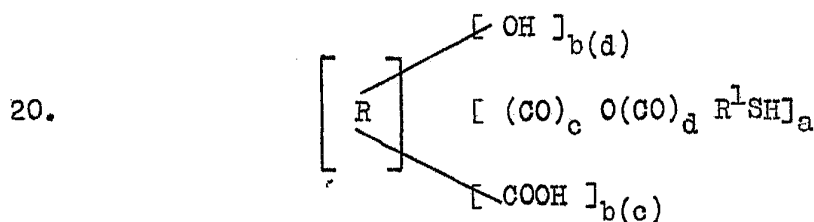
4. Un procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque más especialmente la dosis de polimercaptano está en una cantidad suficiente para suministrar de 0,8 a 1,2 grupos de mercaptano por el citado doble enlace etilénico del polieno.

5.

5. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que por lo menos uno del polieno y polimercaptano tiene un peso molecular medio en el intervalo de 1.000 a 6.000.

10. 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que preferentemente el polimercaptano es un éster de un ácido monomercaptanocarboxílico con un alcohol polihídrico/de un alcohol monomercaptanmonohídrico con un ácido policarboxílico.

15. 7. Un procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado en que particularmente el polimercaptano es de la fórmula



donde

R representa un radical de hidrocarburo alifático o aralifático de por lo menos 2 y a lo sumo 60 átomos de carbono, que todo lo más puede contener un átomo de oxígeno de éter,

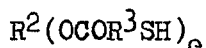
*Rey*



5.  $R^1$  representa un radical de hidrocarburo, que todo lo más puede contener un grupo de carboniloxilo, a es un número entero de 2 a 6, b es cero o un número entero positivo de valor 3 a lo sumo, tal que (a + b) es 6 a lo sumo, y c y d representan, cada uno, cero o 1, pero no son lo mismo.

10. 8. Un procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado en que, excepcionalmente, en la fórmula definida en ella  $R^1$  representa un radical de 1 a 4 átomos de carbono.

15. 9. Un procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado en que así mismo particularmente el polimercaptano presenta la fórmula

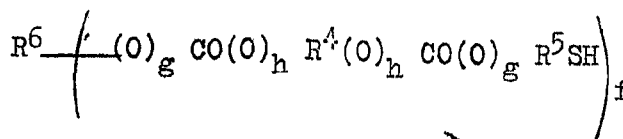


donde

20.  $R^2$  es un radical de hidrocarburo alifático de 2 a 10 átomos de carbono,

$R^3$  indica  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ , o  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -CH- \end{matrix}$  y e es un número entero de 3 a 6.

25. 10. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que también preferentemente el polimercaptano es un poliéster de la fórmula



pg

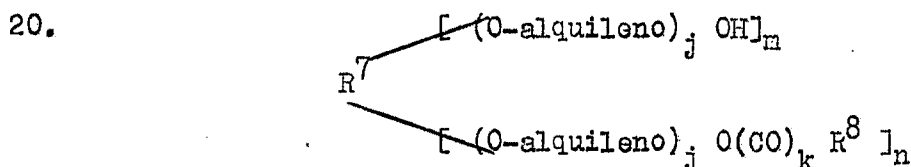
41 8380



donde

- f es un número entero de 1 a 6,
- g y h son, cada uno, cero o 1 pero no son lo mismo,
- R<sup>4</sup> representa un radical orgánico divalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades -O- o -CO- indicadas,
- 5. R<sup>5</sup> representa un radical orgánico divalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo al grupo -SH y unidades -O- o -CO- indicados,
- 10. R<sup>6</sup> representa un radical orgánico, que puede contener por lo menos un grupo -SH cuando f es 1, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades -O- o -CO- indicadas.
- 15.

11. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que, en otra forma preferencial el polimercaptano es un éter o un éster de la fórmula general



donde

- 25. cada grupo de "alquileo" contiene una cadena de por lo menos 2 y a lo sumo 6 átomos de carbono entre átomos de oxígeno consecutivos,
- j es un número entero positivo tal que el peso mole-

Rg

41 8380



cular medio del polimercaptano es por lo menos 400,

k es cero o 1,

m es cero o un número entero positivo tal que (m + n) es 6 a lo sumo,

5.

n es un número entero de 2 a 6,

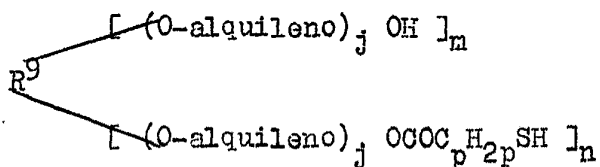
R<sup>7</sup> representa el radical de un alcohol polihídrico tras eliminación de los grupos de hidroxilo alcohólico (m + n), y

10.

R<sup>8</sup> representa un radical alifático que contiene por lo menos un grupo de mercaptano.

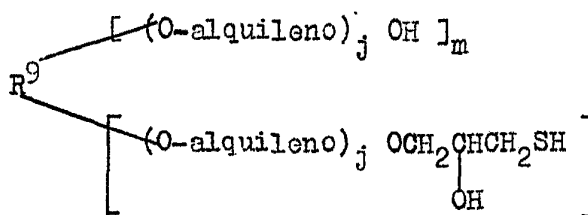
12. Un procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque particularmente el polimercaptano es de la fórmula

15.



6

20.



donde

25.

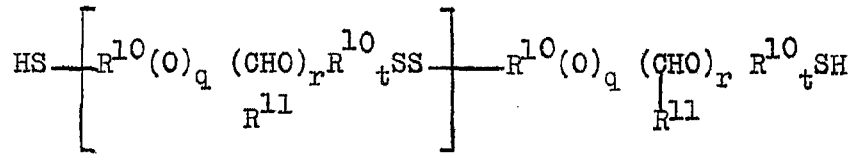
"alquileo" tiene las significaciones asignadas en la reivindicación 11,

j, m y n tienen las significaciones asignadas en la reivindicación 11,



R<sup>9</sup> representa un radical de hidrocarburo alifático de 2 a 6 átomos de carbono, y p es 1 ó 2.

5. 13. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque así mismo preferentemente el polimercaptano es de la fórmula



10.

donde

R<sup>10</sup> indica un grupo de hidrocarburo alquilénico que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,

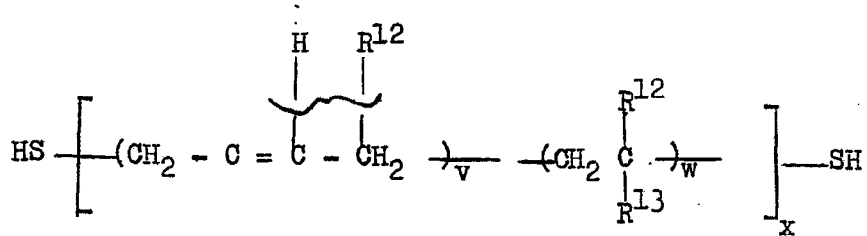
R<sup>11</sup> indica -H, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

u es un número entero que tiene un valor medio de por lo menos 1, y q es cero, en cuyo caso r y t son cada uno asimismo cero, o q es 1, en cuyo caso r es cero o 1 y t es 1.

15.

20. 14. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que también preferentemente el polimercaptano es un poli-butadieno terminado en mercaptano de la fórmula

25.



donde



cada R<sup>12</sup> representa -H o -CH<sub>3</sub>,

R<sup>13</sup> representa -CN, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -COOR<sup>14</sup>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> -  
-OCOR<sup>14</sup>, donde

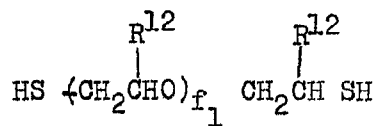
R<sup>14</sup> es un grupo de alquilo de 1 a 8 átomos de carbono,  
5.

v es un número entero de valor por lo menos 1,

w es cero o un número entero positivo, y

x es un número entero tal que el peso molecular medio del polimercaptano es por lo menos 500.

10. 15. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque así mismo de un modo preferente el polimercaptano es de la fórmula general



15. donde

cada R<sup>12</sup> tiene la significación asignada en la reivindicación 14, y

f<sub>1</sub> es un número entero de 1 a 4.

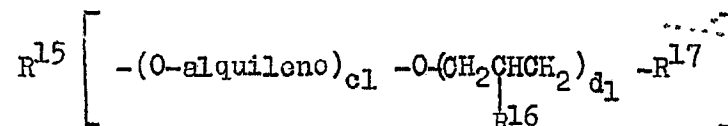
20. 16. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 9 a 15, caracterizado en que el polieno reaccionante tiene un peso molecular medio en el intervalo de 250 a 10,000.

25. 17. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 9 a 16, caracterizado en que el polieno reaccionante se selecciona con por lo menos dos



dobles enlaces etilénicos, cada uno alfa al grupo de carbonilo.

18. Un procedimiento, según la reivindicación 17, caracterizado en que preferentemente el polieno es de la fórmula
- 5.



donde

10.  $c_1$  es cero o un número entero positivo de valor tal que el peso molecular medio del polieno no excede de 10.000,
- $d_1$  es cero o 1,
- $e_1$  es un número entero de valor por lo menos 1
15.  $R^{15}$  indica el radical que permanece tras la eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxilo alcohólicos  $e_1$  o el radical acílico que permanece tras eliminación de los grupos OH de  $e_1$  de un compuesto que tiene por lo menos grupos COOH
- 20.

$e_1$ ,

"alquileno" tiene la significación asignada en la reivindicación 11,

25.  $R^{16}$  representa un grupo de la fórmula  $-OH$  o  $-OOCR^{18}$ , donde  $R^{18}$  representa  $-H$ , o un grupo de hidrocarburo monovalente que puede llevar substituyentes

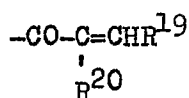
*Rg*



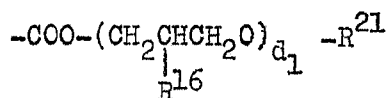
- de carboxilo o alcóxicarbonilo, y
5.  $R^{17}$  representa -H, un grupo de acilo, o el residuo, tras eliminación, de un grupo -OH, de un alcohol, con la previsión de que  $R^{15}$  y  $R^{17}$  no representan ambos acilo si  $c_1$  y  $d_1$  indican ambos cero y que  $R^{17}$  no representa -H si  $d_1$  es 1, existiendo un total de por lo menos dos dobles enlaces etilénicos alfa a los grupos de carbonilo en el grupo  $R^{15}$ , y/o en los grupos  $R^{17}$  de  $c_1$ , y/o en los grupos  $R^{18}$  de  $d_1 e_1$  si están presentes.
- 10.

19. Un procedimiento, según la reivindicación 18, caracterizado porque especialmente, en la fórmula definida en ella,  $R^{15}$  representa un radical alifático que contiene de 3 a 60 átomos de carbono.

15. 20. Un procedimiento, según la reivindicación 18 ó 19, caracterizado porque también especialmente, en la fórmula definida,  $R^{17}$  representa un grupo de la fórmula



20. donde
- $R^{20}$  indica -H, -Cl, -Br o un grupo de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
- $R^{19}$  indica -H, -COOH, o un grupo de la fórmula



25. donde

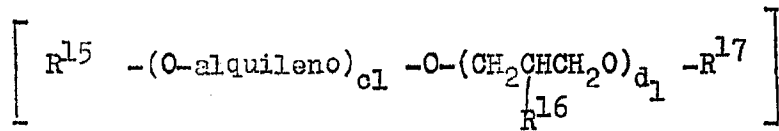
*Be*



5.  $R^{16}$  y  $d_1$  tienen las significaciones asignadas en la reivindicación 18 y  $R^{21}$  indica -H, un grupo de hidrocarburo alquílico, arílico, aralquílico o alquénico, o un grupo de acilo alifático, aromático o aralifático, tal que el grupo  $R^{19}$  contiene 24 átomos de carbono a lo sumo.

10. 21. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque también especialmente en dicha fórmula definida  $R^{18}$  representa un grupo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono y que lleva o un grupo -COOH o un grupo de alcóxicarbonilo que contiene de 1 a 13 átomos de carbono.

15. 22. Un procedimiento, según la reivindicación 17, caracterizado porque también se selecciona preferentemente el polieno de la fórmula



donde

20.  $c_1$ ,  $d_1$  y  $R^{16}$  tienen las significaciones asignadas en la reivindicación 18,

$e_1$  tiene las significaciones asignadas en la reivindicación 18.

25. "alquilenos" tiene la significación asignada en la reivindicación 11,

$R^{17}$  tiene la significación asignada en la reivindicación 18, y



R<sup>15</sup> indica el radical que permanece tras eliminación de los grupos OH de e<sub>1</sub> de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxilo fenólico e<sub>1</sub>,

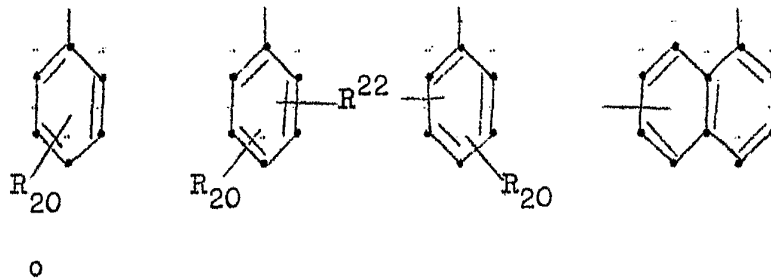
5.

existiendo un total de por lo menos dos dobles enlaces etilénicos alfa para los grupos de carboniloxilo en el grupo R<sup>15</sup>, y/o en los grupos R<sup>17</sup> de e<sub>1</sub>, y/o en los grupos R<sup>18</sup> de d<sub>1</sub> e<sub>1</sub> si están presentes.

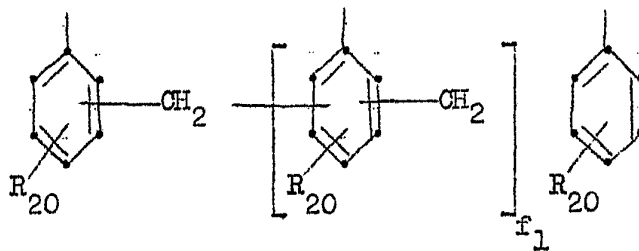
10.

23. Un procedimiento, según la reivindicación 22, caracterizado porque especialmente en la fórmula definida en ella R<sup>15</sup> representa un radical de la fórmula

15.



20.



donde

25.

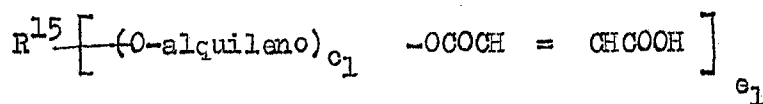
cada R<sup>20</sup> tiene la significación asignada en la reivindicación 20,

R<sup>22</sup> indica un enlace carbono-carbono, un grupo



de hidrocarburo alquilénico de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de oxígeno de éter, y  $f_1$  tiene la significación asignada en la reivindicación 15.

- 5. 24. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, 9 a 23, caracterizado por seleccionarse como agente hinchante
  - (a) una substancia inerte que vaporiza a la temperatura alcanzada por la composición de polieno-polimercaptano cuando cura, espontáneamente o por calentamiento externo; y, alternativamente,
  - 10. (b) un compuesto que es inerte al polieno y al polimercaptano pero que descompone a las temperaturas antes citadas para desprender un gas; o
  - 15. (c) una substancia que reacciona con el polienc o el polimercaptano para liberar un gas; o
  - (d) un gas o vapor, incorporado en forma finamente dividida en la composición cuando la composición gelifica.
  
- 20. 25. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque alternativa-<sup>es</sup>mente el polieno reaccionante<sup>es</sup> de la fórmula



25. donde  $R^{15}$  tiene las significaciones asignadas en cual-



5. quiera de las reivindicaciones 18 a 20,  
"alquilenol" tiene las significaciones asignadas  
en la reivindicación 11,  
o<sub>1</sub> tiene la significación asignada en la  
reivindicación 18,  
e<sub>1</sub> tiene la significación asignada en la  
reivindicación 23, y el agente hinchante  
es carbonato de amonio, bicarbonato de  
amonio, o el carbonato o bicarbonato de  
un metal alcalino o de un metal alcalino-  
terreo.
- 10.

26. Un procedimiento continuo o intermitente  
para preparar una espuma de resina sintética curada.

15. Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 43 hojas foliadas y  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Agosto 1973

p.a. JAIME ISERN

P. P.

  
Firmado: JOSE F. NIETO.

*Roy*