

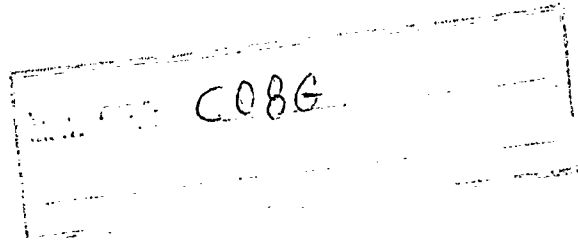
42 2476

P.- 56.377

C-9194-SP



Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,
10017, Estados Unidos de América.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESPUMAS DE POLIETER-
-URETANO DE ALTA ELASTICIDAD"

(Clase Internacional CO8g)



422476

Este invento se refiere a espumas de poliuretano de alta elasticidad y más particularmente al empleo de ciertos polímeros de organosilicio en la producción de dichas espumas.

5 Básicamente dichas espumas de alta elasticidad se producen por reacción de polioles de alto peso molecular altamente protegidos con hidroxilos primarios con isocianatos orgánicos y agua. Las espumas de poliuretano de alta elasticidad son distinguibles en parte de las espumas de poliuretano de curado en caliente usuales por 10 el empleo de dichos polioles y por el hecho de que las espumas de poliuretano de alta elasticidad no requieren curado en horno o requieren poco y por consiguiente se denominan frecuentemente espumas de curado en frío. Dichas espumas son extremadamente deseables para aplicaciones de almohadillado debido a sus excelentes propiedades físicas, por ejemplo elasticidad de espuma muy alta, inflamabilidad baja, estructura de celdas abiertas, fatiga a la flexión baja (larga vida) y factores SAC elevados 15 (propiedades de aplastamientos bajo carga). 20

Debido a la elevada reactividad de los ingredientes de la espuma de alta elasticidad y a su rápido aumento de la resistencia en gel, algunas veces las espumas pueden obtenerse sin un estabilizador de las celdas, sin 25 embargo tales espumas típicamente tienen una estructura



42240

de celdas muy irregular, como se pone particularmente de manifiesto por el hecho de que los huecos de la superficie y el descubrimiento de un agente apropiado para mantener el control de la estructura de las celdas ha sido un problema importante sin resolver en la técnica.

Los intentos para resolver este problema con agentes tensioactivos generalmente empleados en la estabilización de espumas de poliuretano de curado en caliente, no han demostrado ser satisfactorio debido a que dichos tensioactivos tienden a sobre-estabilizar la espuma produciendo una espuma de contracción extremadamente rígida. Tampoco se corrige el problema reduciendo las concentraciones de dichos tensioactivos, puesto que a las concentraciones requeridas para eliminar la contracción, las celdas ya no son estabilizadas satisfactoriamente y la estructura de la espuma llega a ser irregular, gruesa y contiene huecos en la superficie.

El empleo de aceites de dimetilsilicona de baja viscosidad en calidad de estabilizadores para espumas de alta elasticidad también tiene diversas desventajas. Por ejemplo, a bajas concentraciones dichos aceites crean problemas de dosificación y bombeo en el tratamiento de la espuma, mientras que a concentraciones más elevadas estos aceites afectan de modo adverso a las propiedades físicas de la espuma. Los disolventes para tales aceites



422410

de dimetilsiloxano que son no reactivos con los ingredientes de la espuma, por ejemplo los alcanos, el hexa metildisiloxano y similares, pueden afectar de modo adverso a las propiedades físicas de la espuma en proporción a su concentración y generalmente crean riesgos de inflamabilidad. Además los diluyentes reactivos con los isocianatos, tales como los poliéter-trioles y similares que no cambian significativamente las propiedades de la espuma en tanto que reaccionan en el sistema y llegan a formar parte de la estructura de la espuma, no son disolventes satisfactorios para los aceites de dimetilsilicona, puesto que no pueden disolver el aceite suficientemente para proporcionar la estabilización de la espuma a las concentraciones de la solución prácticas. Las espumas de alta elasticidad también son afectadas de modo adverso por las dimetilsiliconas que tienen más de aproximadamente diez unidades de dimetilsiloxi por siloxano. Por ejemplo solamente un cinco o diez por ciento en peso de tales especies en un aceite de dimetilsilicona puede degradar apreciablemente las propiedades físicas de la espuma e incluso causar la contracción de la espuma.

Además, aunque pueden prepararse espumas de poliéter-uretano de elevada elasticidad particularmente excepcionales empleando ciertos copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno tal como se describe en la solici

4224,6



tud de patente de los Estados Unidos nº 84.181, presen-
tada el 26 de Octubre de 1970, o ciertos polímeros de si-
loxano modificado con aralcohilo tal como se describe en
la solicitud de patente de los Estados Unidos nº 305.713,
5 presentada el 13 de Noviembre de 1972, tales descripcio-
nes no enseñan el empleo de los nuevos polímeros de orga-
nosilicio utilizados en este invento.

Se ha descubierto que pueden prepararse espu-
mas de poliéter-uretano de alta elasticidad y flexibles
de acuerdo con el presente invento que implica emplear
10 ciertos nuevos fluidos de polímero de siloxano que se de-
finen más completamente a continuación.

Los fluidos de polímero de siloxano empleados
en este invento se han encontrado que controlan la unifor-
15 midad de las celdas de las espumas de poliéter-uretano
de alta elasticidad, sin obtener espumas rígidas y sin
introducir la contracción de la espuma o causar cuales-
quiera efectos graves y adversos a las propiedades físi-
cas, de la espuma, por ejemplo, la elasticidad de la es-
20 puma y su resistencia a la inflamabilidad. Además los hue-
cos en la espuma son eliminados por el presente invento
y la estructura de las celdas de la espuma es también mu-
cho más uniforme y fina que cuando no se emplea agente
estabilizante. Este descubrimiento es sorprendente pues-
25 to que como se ha reseñado anteriormente no todos los agen-

422476



5 tes tensioactivos son muy adecuados para empleo en la
producción de espumas de alta elasticidad. Realmente in
cluso los fluidos de polímero de siloxano del mismo ti-
po que el empleado en el presente invento, pero fuera del
alcance del presente invento, se han encontrado que pro-
vocan contracción de la espuma o no eliminan los huecos
de la espuma.

10 Por consiguiente un objeto del presente inven-
to es crear un procedimiento para producir espumas de
poliéter-uretano de alta elasticidad. Un objeto adicio-
nal de este invento es crear nuevos fluidos de organosi-
licio para empleo en dicho procedimiento. Incluso otro
objeto del presente invento es proporcionar nuevas com-
posiciones de dichos fluidos para empleo en dicho pro-
cedimiento. Además otro objeto del presente invento es
15 crear espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad pro
ducidas mediante dicho procedimiento. Otros objetos y
ventajas de este invento llegarán a ser fácilmente com-
prendidos de la siguiente parte descriptiva y reivindi-
caciones adjuntas.
20

Más particularmente este invento está dirigi-
do, en parte, a un procedimiento para preparar espumas
de poliéter-uretano de alta elasticidad, comprendiendo
dicho procedimiento espumar y hacer reaccionar una mez-
25 cla de reacción que comprende:

422476



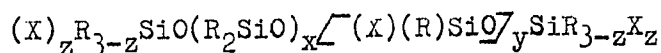
(I) un poliol orgánico seleccionado del grupo que consiste en (A) un poliéter-triol que contiene al menos 40% en moles de grupos hidroxilos primarios y que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000 y (B) una mezcla de dicho poliéter-triol y otros poliéteres que tienen una media de al menos dos grupos hidroxilos, ascendiendo la cantidad de dicho poliéter-triol de dicha mezcla a por lo menos 40% en peso del contenido total de poliol;

(II) un poliisocianato orgánico, encontrándose presente en la mezcla dicho poliol orgánico y dicho poliisocianato en una cantidad principal y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano;

(III) un agente de soplado en una cantidad secundaria suficiente para espumar la mezcla de reacción;

(IV) una cantidad catalítica de un catalizador para la producción de uretano a partir del poliol orgánico y el poliisocianato; y

(V) una cantidad secundaria de un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo que tiene la fórmula media:

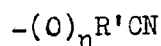


en donde \underline{x} tiene un valor de 1 a 6 inclusive; \underline{y} tiene un valor de 0 a 6 inclusive; \underline{z} tiene un valor de 0 a 1 inclu

422476



sive; R es un radical abohilo inferior o un fenilo; y
X es un radical cianoalcohilo de la fórmula:



5 en donde n tiene un valor de 0 ó 1, y R' es un radical
alcohileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; conte-
niendo dicho siloxano al menos uno de dichos radicales
cianoalcohilo y teniendo un peso molecular medio en el
intervalo de aproximadamente 400 a 1.500.

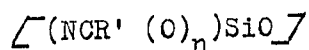
10 Debe entenderse naturalmente que el procedimien-
to anterior, y el que se lee en las reivindicaciones ad-
juntas emplea un ingrediente sencillo del tipo especifi-
cado o cualquiera de las diversas combinaciones de las
mezclas posibles de los ingredientes. Por ejemplo, ade-
15 más de emplear un ingrediente sencillo de los tipos es-
pecificados, si se desea, puede emplearse una mezcla de
trioles, una mezcla de poliisocianatos, una mezcla de agen-
tes de soplado o una mezcla de catalizadores y/o una mez-
cla de fluidos de siloxano. Análogamente, la mezcla de
20 partida de poliéter-triol puede consistir en un triol sen-
cillo y una mezcla de poliéteres, una mezcla de trioles
y un poliéter único o una mezcla de dos o más trioles y
dos o más poliéteres.

25 Tal como se ha indicado anteriormente los com-
puestos de fluido de siloxano modificados con cianoalco



422476

hilo empleados en calidad de estabilizadores del siloxano para el control de las celdas en este invento están caracterizados por tener un intervalo de peso molecular medio, tal que contienen por lo menos una unidad de dihidrocarbisiloxi interna (R_2SiO) y por tener al menos una
5 unidad de siloxi que contiene un radical cianoalcoholo:



10 Naturalmente ha de entenderse que las unidades de siloxi internas individuales pueden ser iguales o diferentes y pueden estar dispuestas en cualquier orden. Sometido a las calificaciones anteriores, se presenta a continuación una descripción más detallada de
15 los fluidos de siloxano modificados con cianoalcoholo.

Por consiguiente los agentes tensioactivos de siloxano útiles en este invento contienen de 1 a 6 unidades internas de dihidrocarbilsiloxi, tales como grupos dimetilsiloxi, dietilsiloxi, dipropilsiloxi, metiletilsiloxi, metilfenilsiloxi y similares. Ejemplos de unidades
20 internas de cianoalcohilsiloxi que pueden estar presentes en dichos siloxanos incluyen, por ejemplo (beta-cianoetoxi)-metilsiloxi, (beta-cianoetil)-metilsiloxi, (beta-cianopropil)-metilsiloxi, (gamma-cianopropil)metilsiloxi,
25 (gamma-cianopropiloxi)-metilsiloxi, (gamma-cianopropil)etil

422476



siloxi, (delta-cianobutil)-metilsiloxi, (gamma-cianobu
til)-metilsiloxi, y similares. Ilustrativos de las uni
dades de siloxi terminadoras de cadena o bloqueadoras
de extremos de dichos siloxanos son grupos terminales
tales como los grupos trimetilsiloxi, trietilsiloxi,
5 (gamma-cianopropiloxi)-dimetilsiloxi, (beta-cianoetil)-
dimetilsiloxi, (beta-cianopropil)-dimetilsiloxi, (gam
ma-cianopropil)-dimetilsiloxi, (delta-cianobutil)-dimetil
siloxi y similares. Preferiblemente R es un radical meti
lo. Así ejemplos ilustrativos de los fluidos de siloxano
10 polímeros más preferidos empleados en el presente inven
to son (gamma-cianopropiloxi)-metilsiloxi-dimetilsiloxa
nos bloqueados en los extremos con trimetilo, (beta-cianoet
til)-metilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extre
mos con trimetilo, (beta-cianopropil)-metilsiloxi-dimetil
15 siloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo (gam
ma-cianopropil)-metilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados
en los extremos con trimetilo, (delta-cianobutil)-metil
siloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con
trimetilo, dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos
20 con (gamma-cianopropiloxi)-dimetilo, dimetilsiloxanos
bloqueados en los extremos con (beta-cianoetil)-dimetilo,
dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con (beta-cia
nopropil)-dimetilo, dimetilsiloxanos bloqueados en los
extremos con (gamma-cianopropil)-dimetilo, dimetilsilo
25 xanos bloqueados en los extremos con (delta-cianobutil)-



422470

-dimetilo, (beta-cianoetil)-metilsiloxi-(gamma-cianopro
pil)-metilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extre
mos con trimetilo, (gamma-cianopropiloxi)-metilsiloxi-di
metilsiloxanos bloqueados en los extremos con (gamma-cia
5 nopropiloxi)-dimetilo, (beta-cianoetil)-metilsiloxi-dime
tilsiloxanos bloqueados en los extremos con (beta-cianoe
til)dimetilo, (beta-cianopropil)-metilsiloxi-dimetilsilo
xano bloqueados en los extremos con (beta-cianopropil)-di
metilo, (gamma-cianopropil)-metilsiloxi-dimetilsiloxanos
10 bloqueados en los extremos con (gamma-cianopropil)-dime
tilo, y (delta-cianobutil)-metilsiloxi-dimetilsiloxanos
bloqueados en los extremos con (delta-cianobutil)-dimeti
lo, y similares. Más preferiblemente el radical cianoalco
hilo está unido directamente al átomo de silicio a través
de uno de sus átomos de carbono, es decir, Si-C en lugar
15 de a través de un átomo de oxígeno, es decir, Si-O-C.

Además se considera que los fluidos de siloxano
modificados con cianoalcoholo anteriores, que tienen un
peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente
20 400 a aproximadamente 1.500 empleados en calidad de esta
bilizadores de las celdas en este invento son nuevos com
puestos per se. Los fluidos de siloxano preferidos son
los que tienen un peso molecular medio que varía entre
aproximadamente 400 y aproximadamente 900, especialmen
25 te los (gamma-cianopropil)-metilsiloxi-dimetilsiloxanos

422476



bloqueados en los extremos con trimetilo.

Los fluidos de siloxano de este invento pueden ser producidos por cierto número de métodos usuales bien conocidos en la técnica, tal como se muestra por ejemplo en las patentes de los Estados Unidos N^o 3.221.040, y en la solicitud de patente de los Estados Unidos N^o 279.883, presentada el 11 de Agosto de 1972. Preferiblemente, los fluidos de siloxano que contienen radicales cianoalcoholo no hidrolizables (Si-R'CN) se prepararn por equilibra
5 ción de los siloxanos correspondientes, por ejemplo el hexametildisiloxano, el dimetilsiloxano cíclico y el (gamma-cianopropil)-metilsiloxano tetracíclico, emplean
10 do un catalizador ácido o básico. Por ejemplo pueden ser preparados por equilibración empleando catalizadores áci
15 dos, sin embargo debido a la presencia de grupos ciano sensibles a los ácidos acuosos no deben usarse solucio
20 nes ácidas acuosas. El ácido trifluorometil sulfónico anhidro en concentraciones de aproximadamente 0,1 a 2,0% en peso, puede, no obstante, emplearse satisfactoriamen
25 te. La equilibración se lleva a cabo generalmente a temperaturas de aproximadamente 25°C a 50°C, con agitación vigorosa por lo menos hasta que la mezcla haya llegado a ser homogénea. Dichos fluidos de siloxano también pue
den prepararse por equilibración empleando un cataliza
dor básico, por ejemplo silanolato potásico, hidróxido de



422470

cesio y silanolato de tetrametil-amonio. Tales cataliza
dores son empleados usualmente en concentraciones de 30-
-200 p.p.m. como equivalentes en potasio. La temperatura
de equilibración depende del catalizador empleado. Por
5 ejemplo con silanolato de tetrametil-amonio es suficien
te una temperatura de aproximadamente 75°C a 100°C, pre
feriblemente aproximadamente 85°C a 90°C, mientras que
otros catalizadores alcalinos requieren usualmente una
temperatura de al menos aproximadamente 150°C. General
10 mente el tiempo de equilibración es menor de cinco ho
ras. Alternativamente dichos fluidos de siloxano pueden
también prepararse por adición de un cianuro olefínico
catalizado por platino, por ejemplo adición de cianuro
de alilo al hidrosiloxano correspondiente a temperatu
15 ras de generalmente unos 80°C a 90°C. Tales catalizadores
de platino y de derivados del platino son bien conocidos
en la técnica, por ejemplo es particularmente eficaz el
ácido cloroplatínico. El catalizador de platino se em
plea convenientemente en forma de una solución por ejem
20 plo en tetrahidrofurano, etanol, butanol o disolventes
mixtos tales como una mezcla de etanol y eter dimetílico
de etilenglicol. La concentración generalmente preferida
de platino en el catalizador basada en los pesos totales
de siloxano y derivados olefínicos es de aproximadamente
25 5 a 100 partes por millón, aunque pueden utilizarse con



4224 / 6

centraciones mayores y menores. Si se desea pueden emplearse disolventes para la reacción por ejemplo benceno, tolueno, xileno y éteres, y similares. El intervalo de temperatura preferido para el procedimiento de adición catalizada por platino, es generalmente de aproximadamente 50°C a 120°C. Pueden emplearse temperaturas inferiores pero los tiempos de reacción son más lentos. También pueden emplearse temperaturas superiores por ejemplo de hasta 200°C, pero no ofrecen ninguna ventaja aparente. La elección del disolvente, si es que se emplea, debe adaptarse naturalmente al intervalo de temperatura preferido. La separación o neutralización del catalizador de platino (por ejemplo el ácido cloroplatínico) es deseable para la estabilidad del producto en un intervalo amplio. Usualmente se añade bicarbonato sódico a la mezcla de reacción para efectuar la neutralización y la suspensión resultante se filtra. Naturalmente se prefiere emplear un exceso estequiométrico de cianuro olefínico para asegurar la reacción completa de todos los enlaces silicio-hidrógeno.

Los fluidos de siloxano que contienen radicales cianoalcohilo hidrolizables (Si-OR'CN) pueden prepararse por adición catalizada de alcoholes sustituidos por ciano de la fórmula HOR'CN, por ejemplo $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{CN}$, a los hidrosiloxanos correspondientes. Dicho procedimiento del tipo de adición es usual y puede ser favorecido por una



422476

amplia variedad de catalizadores, tales como derivados orgánicos de estaño, platino y otros metales de transición. Los preferidos son los derivados orgánicos del estaño tales como los carboxilatos de estaño, por ejemplo el octoato estannoso, el oleato estannoso, el laurato estannoso, el dilaurato de dibutil-estaño y similares. Los catalizadores se emplean generalmente en cantidades de aproximadamente 0,1 a 5, usualmente no más de aproximadamente 2% en peso basadas en el peso total de los reaccionantes. La temperatura de reacción generalmente varía entre aproximadamente 60°C y 150°C (usualmente 80°C a 120°C). Naturalmente se prefiere emplear un exceso estequiométrico del cianuro olefínico para asegurar la reacción completa de todos los enlaces silicio-hidrógeno.

Los materiales de partida para los procedimientos anteriores, así como los métodos para su preparación son naturalmente bien conocidos en la técnica.

Ha de entenderse, naturalmente, que aunque los fluidos de siloxano utilizados en este invento pueden ser compuestos químicos distintos, usualmente son mezclas de diversas especies de siloxano diferentes, debido al menos en parte, al hecho de que los materiales de partida empleados para producir los fluidos de siloxano usualmente son por si mismo mezclas. Por consiguiente

422476



te, también ha de entenderse que la fórmula anterior que
representa los fluidos de siloxano, tal como se emplea
en la presente Memoria descriptiva, también abarca la po
sibilidad de la presencia de pequeñas cantidades de otras
5 unidades de siloxi, tales como grupos metil-(hidrógeno)-si
loxi, en los polímeros de siloxano debido a una reacción
incompleta o a la naturaleza de los materiales de parti
da utilizados para producir los siloxano. Además los flui
dos de siloxano empleados en el presente invento no nece
sitan estar fraccionados, como por destilación sino que
10 pueden estar rociados (es decir separados de minerales)
o no rociados.

La cantidad de siloxano modificado con cianoal
colhilo activa empleada como estabilizador de la espuma
15 puede estar comprendida dentro del intervalo de aproxi
madamente 0,03 a aproximadamente 2 partes en peso o más
por cien partes en peso del material de partida de poliol
orgánico. Preferiblemente los fluidos de siloxano se em
plean en cantidades que varían entre aproximadamente 0,08
20 a 0,6 partes en peso por cada 100 partes en peso de los
materiales de partida de poliol orgánico.

Los reaccionantes de polihidroxilo (los polio
les orgánicos) empleados en este invento en calidad de
materiales de partida para preparar las espumas de poliu
25 retano pueden ser cualquier poliéter-triol que contenga

422410



5 como máximo 40% en moles de grupos hidroxilos primarios tengan un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000. Inversamente dichos poliéter-trioles pueden contener no más de 60% en moles de grupos hidroxilos secundarios. Preferiblemente dichos poliéter-trioles contienen aproximadamente 60 a 90% en moles de grupos hidroxilos primarios y tienen un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000.

10 Los poliéter-trioles preferidos de este invento son polialcohileno-éter-trioles obtenidos por adición química de óxidos de alcoholeno a materiales orgánicos que contienen trihidroxilo, tales como glicerina; 1,2,6-hexanotriol; 1,1,1-trimetiloletano; 1,1,1-trimetilopropano; 3-(2-hidroxietoxi)-1,2-propanodiol; 3-(2-hidroxipropoxi)-1,2-propanodiol; 2,4-dimetil-2-(2-hidroxietoxi)metil-pentanodiol-1,5; 1,1,1-tris[(2-hidroxietoxi)metil]etano; 1,1,1-tris[(2-hidroxipropoxi)metil]-propano; y similares, así como mezclas de los mismos.

20 Alternativamente los materiales orgánicos de partida de tipo polirol de este invento pueden ser mezclas que consisten esencialmente en dichos poliéter-trioles anteriormente definidos y otros poliéter-policoles que tienen una media de al menos dos grupos hidroxilos, ascendiendo dichos poliéter-trioles anteriormente definidos hasta como máximo 40, preferiblemente al menos 50

25

422476



por ciento en peso del contenido total de poliol de las mezclas. Ilustrativos de estos otros poliéteres son trioles fuera del alcance anteriormente definido, dioles, tetraoles, y/o polímero/polioles y similares, así como mezclas de los mismos.

Entre los ejemplos de tales poliéter-polioles que pueden ser mezclados con los poliéter-trioles anteriormente definidos se incluyen aquellos aductos de óxido de alcohileno con polioles tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, pentalnitrita; sorbita; sacarosa; lactosa; alfa-metilglucosido; alfa-hidroxi alcoholglucosido, resinas de novolaca; agua; etilenglicol; propilenglicol; trimetilenglicol; 1,2-butilenglicol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,2-hexanoglicol; 1,10-decanodiol; 1,2-ciclohexanodiol; 2-buten-1,4-diol; 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; 4-metil-3-ciclohexeno-1,1-dimetanol; 3-metileno-1,5-pentanodiol; (2-hidroxietoxi)-1-propanol; 4-(2-hidroxietoxi)-1-butanol; 5-(2-hidroxipropoxi)-2-octanol; 3-aliloxi-1,5-pentanodiol; 2-aliloximetil-2-metil-1,3-propanodiol; [4,4-pentiloximetil]-1,3-propanodiol; 3-(o-propenil-fenoxi)-1,2-propanodiol; 2,2-diisopropilindeno-bis(p-fenilenoxi)-dietanol; y similares, o ácido fosfórico, ácido bencenosfosfórico; ácidos polifosfóricos tales como ácido tripolifosfórico y ácido tetrapolifosfórico; y similares, así como sus mezclas.

422476



Otros tipos de poliéter-polióles que pueden ser mezclados con los poliéter-triöles anteriormente definidos y empleados como materiales de partida de este invento son composiciones de polímero de injerto/poliéter obtenidas
5 por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados en un poliéter tal como se describe en la patente de Gran Bretaña 1.063.222 y en la patente de los Estados Unidos, Nº 3.383.351 cuyas descripciones se incorporan en la presente Memoria descriptiva haciendo referencia a ellas.
10 Los monómeros adecuados para producir tales composiciones incluyen, por ejemplo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, estireno, butadieno, cloruro de vinilideno y similares. Los poliéteres adecuados para producir tales composiciones incluyen por ejemplo los poliéteres descritos en lo
15 que antecede. Estas composiciones de polímero de injerto/poliéter pueden contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 70 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, y más preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso del
20 monómero polimerizado en el poliéter. Tales composiciones se preparan convenientemente por polimerización de los monómeros en el poliéter seleccionado a una temperatura de 40°C a 150°C, en presencia de un catalizador de polimerización por radicales libres, tales como peróxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos y compuestos azoicos, co
25



422476

mo se describe más completamente en las referencias cons
tituidas por las patentes anteriormente citadas. Las com
posiciones resultantes pueden contener una pequeña canti
dad de poliéter sin reaccionar, monómero y polímero li-
bre así como el complejo polímero de injerto/poliéter.
5 Son especialmente preferidas las composiciones de políme
ro de injerto/poliéteres obtenidas a partir de acriloni-
trilo y poliéter-trioles.

Los óxidos de alcoholeno empleados en la pro-
10 ducción de los poliéteres preferidos descritos anterior-
mente, normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono in
clusivo, aunque son especialmente preferidos el óxido de
propileno y mezclas de óxido de propileno y óxido de eti-
leno.

El polioliol o polioles orgánicos exactos emplea-
15 dos como materiales de partida de este invento depende
simplemente del empleo final de la espuma de poliéter-
-uretano de alta elasticidad. Por ejemplo, el empleo de
poliéter-trioles que tienen al menos 40% en moles de
20 grupos hidroxilos primarios, y pesos moleculares de
2.000 a 8.000, preferiblemente de 4.000 a 7.000, gene-
ralmente tienen índices de hidroxilo de 84 a 21, prefe-
riblemente 42 a 28 y dan espumas de poliéter principal
mente flexibles. Los poliéteres suplementarios que pueden
25 tener alguna proporción de grupos hidroxilos primarios a

422476



secundarios y que pueden mezclarse con los poliéter-trioles requeridos pueden emplearse para controlar el grado de reblandecimiento de la espuma o variar las propiedades de aplastamiento bajo carga de la espuma. No se
5 intenta que dichos límites sean restrictivos, sino simplemente ilustrativos del gran número de posibles combinaciones de poliéter-trioles y otros poliéteres que pueden emplearse.

El índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para la neutralización completa del producto de hidrólisis del derivado completamente acetilado preparado a partir de 1
10 gramo de poliol o mezclas de polioles con o sin otros aditivos de reticulación empleados en el invento. El índice de hidroxilo puede también ser definido por la ecuación:
15

$$OH = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{p.m.}$$

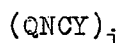
20 en donde OH = índice de hidroxilo del poliol.

Pueden emplearse una amplia variedad de isocianatos orgánicos en las formulaciones de espuma de este invento para la reacción con los materiales de partida de tipo poliol orgánico anteriormente descritos para proporcionar espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad.
25 Los isocianatos preferidos son los poliisocianatos y los



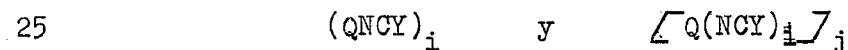
4224/0

poliisotiocianatos de la fórmula general:



5 en donde Y es oxígeno o azufre, i es un número entero de dos o más y Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i . Por ejemplo, Q puede ser un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido, tal como alcoholeno y arileno, que tiene uno o más enlaces arilo-NCY y/o uno o más enlaces alcoholo-NCY. Q también puede incluir radicales tales como -QZQ-, en donde Q es un grupo alcoholeno o arileno y Z es un resto divalente tal como -O-, -O-Q-O-, -CO-, CO₂, -S-, S-Q-S-, -SO₂- y similares. Ejemplos de tales compuestos incluyen hexametil-diisocianato; 1,8-diisocianato-p-metano; xililen-diisocianato, 15 (OCNCH₂CH₂CH₂OCH₂)₂O, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, fenilen-diisocianatos, tolilen-diisocianatos, cloro fenilen-diisocianatos, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato, e isopropilbenceno-alfa-4-diisocianatos.

20 Además se encuentran incluidos entre los isocianatos útiles en este invento dímeros y trímeros de los isocianatos y diisocianatos, y diisocianatos polímeros tales como los que tienen las fórmulas generales:



422476



en las que i y j son números enteros de dos o más, y/o (como componentes adicionales en las mezclas de reacción) compuestos de la fórmula general



en la cual i es uno o más y L es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Ejemplos de este tipo incluyen diisocianato etilfosfónico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{NCO})_2$; diisocianato fenilfosfónico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{NCO})_2$; compuestos que contienen un grupo =Si-NCO , isocianatos derivados de sulfonamidas (QSO_2NCO), ácido cianico, ácido tiocianico, y compuestos que contienen un radical metal-NCO tales como tributilestaño-isocianato.

15 Más específicamente, el componente de poliisocianato empleado en las espumas de poliuretano de este invento también incluyen los siguientes compuestos específicos así como mezclas de dos o más de ellos: 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato, tolilendiisocianato crudo, bis(4-isocianatofenil)metano, polimetileno-
 20 lifenilisocianatos que se producen por fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído, diisocianato de dianisidina, diisocianato de toluidina, xililendiisocianato, bis(2-isocianatoetil)-fumarato, bis(2-
 25 -isocianatoetil)-carbonato, 1,6-hexametilen-diisocianato, 1,4-tetrametilen-diisocianato, 1,10-decametilen-diisocianato.

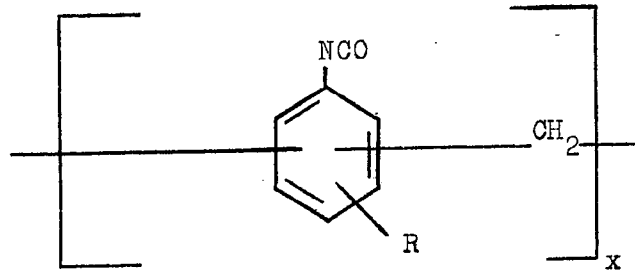
422410



nato, cumeno-2,4-diisocianato, 4-metoxi-1,3-fenilen-diisocianato, 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato, 4-bromo-1,3-fenilen-diisocianato, 4-etoxi-1,3-fenilen-diisocianato, 2,4'-diisocianato-difeniléter, 5,6-dimetil-1,3-fenilen-diisocianato, 2,4-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifeniléter, bis-5,6-(2-iso-cianatoetil)biciclo[2.2.1]hept-2-eno, bencidindiisocianato, 4,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato, 9,10-antraceno-diisocianato, 4,4'-diisocianatodibencilo, 3,3-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,6-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,4'-diisocianatoestilbeno, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,4-antraceno-diisocianato, 2,5-fluoren-diisocianato, 1,8-naftalendiisocianato, 2,6-diisocianatobenzofurano, 2,4,6-toluenetriisocianato, y muchos otros poliisocianatos orgánicos que son conocidos en la técnica, tales como los que se describen en un artículo de Siefken, Ann., 565, 75 (1949). En general, se prefieren los poliisocianatos aromáticos.

Los componentes de isocianato particularmente útiles de las formulaciones de curado en frío de alta elasticidad dentro del alcance de este invento son combinaciones de tolilén-diisocianatos isómeros e isocianatos polímeros que tienen unidades de la fórmula:

25



5

en donde R es hidrógeno y/o alcoholo inferior y x tiene un valor de al menos 2,1. Preferiblemente el radical alcohilo inferior es metilo y x tiene un valor de 2,1 a aproximadamente 3,0.

La cantidad de poliisocianato empleada varía ligeramente dependiendo de la naturaleza del poliuretano que se prepare. En general los poliisocianatos se emplean en las formulaciones de espuma de este invento en cantidades que proporcionan de 80 a 150 por ciento, preferiblemente de 90 a 110 por ciento de la cantidad estequiométrica de los grupos isocianatos requeridos para reaccionar con todos los grupos hidroxilos de los materiales de partida de tipo poliol orgánico y con cualquier agua que se encuentre presente en calidad de agente de soplado. Más preferiblemente, se emplea una ligera cantidad de grupos isocianato en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica.

25

Los agentes de soplado empleados en este inven

422476



5 to incluyen cloruro de metileno, agua, gases licuados que
tienen puntos de ebullición inferiores a 27°C y superio-
res a -51°C o por otros gases inertes tales como nitró-
geno, dióxido de carbono, metano, helio y argón. Los ga-
ses licuados adecuados incluyen hidrocarburos fluorados
alifáticos saturados que se vaporizan a la temperatura
de la masa de espuma o por debajo de ella. Tales gases
están al menos parcialmente fluorados y pueden estar tam-
bién halogenados de otra forma. Los agentes de soplado
10 fluorocarbonado adecuados para empleo en la espumación
de las formulaciones de este invento incluyen tricloro
monofluorometano, diclorodifluorometano, diclorofluorome-
tano, 1,1-clor-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano,
2,2-dicloroetano y 1,1,1-trifluoro, 2-cloro-2-fluor,
15 3,3-difluor-4,4,4-trifluorbutano. La cantidad de agente
de soplado utilizada variará con la densidad deseada en
el producto espumado. Usualmente se emplean de 2 a 20
partes en peso de agente de soplado por cada 100 partes
en peso de materiales de partida de tipo poliol orgáni-
co.
20

Los catalizadores empleados en este invento in-
cluyen cualesquiera de los catalizadores empleados en la
producción de espumas de poliuretano flexibles usuales.
Los catalizadores ilustrativos son catalizadores de ami-
25 na usuales tales como N-metil-morfolina, N-etil-morfolina,



422476

hexadecil-dimetilamina, trietilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetanol-amina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina), dimetilbencilamina, 5 N-coco-morfolina, trietilen-diamina, \angle 1,4-diazobicyclo(2,2,2)-octano \angle , las sales formiato de trietilendiamina, otras sales de trietilendiamina y aductos de oxialcoholeno de grupos aminos primarios y secundarios y similares. Si se desea, pueden emplearse catalizadores organometálicos convencionales para suplementar a los catalizadores 10 de amina. Ilustrativos de tales catalizadores metálicos son las sales de estaño de diversos ácidos carboxílicos, por ejemplo, octoato estannoso, laurato de dibutil-estaño, acetilacetatos de níquel y similares. Generalmente 15 la cantidad total de catalizador empleado en la mezclas variará de 0,1 a 2 por ciento en peso, basada en el peso total de los materiales de partida de tipo poliol orgánico.

Las cantidades relativas de los diversos componentes hechas reaccionar de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito para producir espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad de acuerdo con este invento no son estrictamente críticas. El poliéter y el poliisocianato se encuentran presentes en las formulaciones de 25 espuma utilizadas para producir tales espumas, es decir,

422476



en una cantidad principal. Las cantidades relativas de estos dos componentes es la cantidad requerida para producir la estructura uretánica de la espuma y tales cantidades relativas son bien conocidas en la técnica. El agente de soplado, el catalizador y los siloxanos se encuentran cada uno presente en menor cantidad necesaria para conseguir la función del componente. Así, el agente de soplado se encuentra presente en una cantidad menor suficiente para espumar la mezcla de reacción, el catalizador se encuentra presente en una cantidad catalítica (es decir, una cantidad suficiente para catalizar la reacción produciendo el uretano a una velocidad razonable) y los fluidos de siloxano se encuentran presentes en una cantidad estabilizadora de la espuma (es decir, en una cantidad suficiente para estabilizar la espuma contra los huecos y la contracción). Las cantidades preferidas de estos diversos componentes se dan en lo que antecede.

Las espumas de uretano de curado en frío de alta elasticidad producidas de acuerdo con este invento pueden emplearse para los mismos fines que las espumas correspondientes de poliéter-uretano de curado en caliente usuales, por ejemplo pueden emplearse donde se desee un almohadillado uniforme, por ejemplo, en muebles, sistemas de transporte, automóviles, aviones etc., en alfom

422470



brado; en el envasado de objetos delicados y similares.

Otros ingredientes adicionales pueden emplearse en cantidades secundarias para producir las espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad de acuerdo con el procedimiento de este invento, si se desean, para fines específicos. Así, pueden emplearse inhibidores (por ejemplo, ácido d-tartático y terc-butil-pirocatecol, "Ionol") para reducir la tendencia de la espuma a la inestabilidad hidrolítica u oxidativa. Pueden usarse retardadores de la llama (por ejemplo, tris(2-cloroetil)fosfato). Si se desea, pueden mezclarse con los siloxanos empleados en este invento aceites de silicona dihidrocarbonados, por ejemplo dimetilsiloxanos, los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno descritos en la solicitud de Patente de EE.UU. N° 84.181 presentada el 26 de Octubre de 1970 y los siloxanos modificados con aralcoholo descritos en la solicitud de patente de EE.UU. N° 305.713 presentada el 13 de Noviembre de 1972. Aunque tales mezclas no son requeridas, pueden contribuir a ampliar la utilidad de los fluidos de siloxano empleados en el presente invento aumentando la adaptabilidad del fluido de siloxano a una variedad de formulaciones de espuma. Naturalmente puede emplearse cualquier disolvente orgánico para los catalizadores de amina, por ejemplo, los polioles tales como el hexilenglicol (es decir, 2-metil-2,4-

422476



5 -pentanodiol), dipropilenglicol, y similares, los cuales no afectan sustancialmente de modo adverso a la operación del procedimiento o a los reaccionantes. Ejemplos de otros aditivos que pueden emplearse son reticuladores tales como glicerina, trietanolamina, y sus aductos de oxialcoholeno, y agentes contra el amarilleamiento.

10 Un aspecto adicional del presente invento son las nuevas composiciones adecuadas para empleo en la producción de una espuma de poliéter-uretano de alta elasticidad. Por ejemplo puede ser deseable, particularmente a escala comercial emplear el fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo en una forma diluida, es decir en forma de una mezcla previa en solución de fluido de siloxa
15 no-disolvente o una mezcla previa de solución de fluido de siloxano-disolvente-catalizador. Tales mezclas previas en solución pueden ayudar a eliminar cualquiera de los problemas de mezcla, dosificación o sedimentación. Además, pueden necesitarse corrientes menores de ingredientes en el cabezal de mezcla de los aparatos de operación.
20 De considerable importancia es que el formulador tenga la habilidad de seleccionar el disolvente particular que mejor se adapte al sistema y reduzca al mínimo o elimine las pérdidas de las propiedades de espuma. Las mezclas previas de fluido de siloxano-disolvente-catalizador tam-
25 bién pueden emplearse puesto que el disolvente seleccio-

422476



nado puede ser uno que juega el doble papel de disolven-
te para los catalizadores así como para el fluido de si-
loxano. Esta opción de formular una mezcla previa sim-
plifica la operación de espumación y mejora la preci-
5 sión de dosificación de los ingredientes. Aunque puede
emplearse cualquier disolvente orgánico adecuado, tales
como hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, compues-
tos orgánicos hidroxílicos, ftalatos de alcohol, y si-
milares, preferiblemente cuando se emplea el disolvente
10 seleccionado debe ser uno en el cual el fluido de siloxa-
no modificado con cianoalcohol sea sustancialmente so-
luble. Por ejemplo, se prefiere que al menos cinco par-
tes en peso del aceite de siloxano modificado con ciano-
alcohol sea soluble en 95 partes en peso de disolvente.
15 Más preferiblemente el porcentaje mínimo de fluido de
siloxano modificado con cianoalcohol en las soluciones
de fluido de siloxano-disolvente o fluido de siloxano-
-disolvente-catalizador, debe encontrarse en el interva-
lo de al menos aproximadamente 10 a al menos aproximada-
20 mente 30% en peso. Naturalmente, ha de entenderse que
tales disolventes no necesitan ser empleados y que el por-
centaje máximo de fluido de siloxano modificado con ciao-
alcohol en dichas soluciones de disolvente no es crí-
tico. Además, cuando se emplean tales soluciones de di-
25 solvente naturalmente deben estar correlacionadas con las

422476



cantidades de fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo activo, que puedan ser empleadas por cada cien partes en peso del material de partida del tipo poliol orgánico, tal como se ha indicado anteriormente. La misma correlación debe también hacerse con respecto al catalizador cuando se emplee la solución de fluido de siloxano-disolvente-catalizador. Preferiblemente, el disolvente para el fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo es un compuesto hidroxílico orgánico, tal como compuestos orgánicos de éter terminados en hidroxilo. Más preferiblemente son poliéter-trioles, dioles, y mono-oles, tales como los aductos de óxido de etileno óxido de propileno, óxido de butileno, con iniciadores tales como glicerina, agua, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, etilenglicol, butanol, nonifenol, y similares. Naturalmente las unidades de oxialcoholeno de tales aductos pueden ser de diferentes tipos, por ejemplo grupos oxipropileno y oxietileno, y pueden estar distribuidas al azar o en bloques. Los disolventes más preferidos son los poliéter-trioles, que tienen en su totalidad o predominantemente unidades de oxipropileno en la parte de oxialcoholeno y que tienen pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 2.000 a 6.000 puesto que pueden ser los mismos o similares a los trioles primarios empleados como material de partida de tipo poliol orgánico de la forma

422470



mulación de espuma. Además, este descubrimiento se refiere a la solubilidad de los fluidos de siloxano modificados con cianoalcohol de este invento que puede ser regulada y controlada. Por razones de estabilidad se prefiere emplear fluidos de siloxano que contienen radicales de cianoalcohol no hidrolizables (Si-R'CN) en dichas soluciones en disolvente.

De acuerdo con este invento, las espumas de poliéter-uretano de curado en frío pueden producirse por cualquier técnica adecuada. El procedimiento preferido es una técnica de un solo paso o una etapa en donde todos los reaccionantes se hacen reaccionar simultáneamente con la operación de espumación. Un segundo procedimiento general es el denominado procedimiento del prepolímero en el cual se forma un prepolímero haciendo reaccionar el material de partida de poliéter con un pequeño exceso del isocianato, y posteriormente se espuma el prepolímero por reacción con agua o con un agente de soplado inerte. Otro método que pueden emplearse es la técnica del cuasi-prepolímero que implica hacer reaccionar un gran exceso de isocianato con el material de partida del poliéter y luego espumar subsiguientemente este producto con poliéter adicional en presencia de un agente de soplado. Naturalmente debe entenderse que los ingredientes de la formulación de formación de espuma pueden mezclarse de

422476

1103



cualquier manera adecuada antes del comienzo de la reacción de curado. Algunas veces se prefiere emplear diversas mezclas previas tales como una mezcla previa de material de partida de poliéter y estabilizador de fluido de siloxano; una mezcla previa de material de partida de poliéter, fluido de siloxano, agua y catalizador; una mezcla previa de poliisocianato y fluido de siloxano, una solución de fluido de siloxano-disolvente-catalizador tal como se ha indicado anteriormente; y similares.

Debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción se producen rápidamente espumas de uretano de alta elasticidad sin necesidad de calentamiento externo, mezclando los reaccionantes a temperaturas del orden de la ambiente y vertiendo la mezcla de reacción de espumación en un molde adecuado y dejando que la espuma cure por sí misma. Naturalmente, si se desea, la reacción global puede incluso acelerarse más por calentamiento previo del molde y/o empleo de métodos de curado posterior a alta temperatura usuales. Dentro de un período de tiempo más corto el procedimiento de curado en frío, con o sin curado posterior, consigue simultáneamente un mayor grado de curado en la totalidad de la espuma y un menor tiempo de desmoldeo exento de adherencia, que el que se consigue generalmente con procedimientos de curado en caliente convencionales. Por ejemplo, las espumas de cu-



422476

5 rado en frío pueden separarse del molde más pronto sin
daño sustancial a la superficie, que las espumas de cu-
rado en caliente usuales. Naturalmente, ha de entenderse
que las espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad
de este invento pueden también ser preparadas, si se de-
sea, en forma de planchas.

10 Los siguientes ejemplos ilustran el presente
invento y no han de considerarse como limitativos. Ha de
entenderse que "Me", representa un radical metilo, "Conc."
representa concentración, "p.c.p.", se refiere a las par-
tes de solución de siloxano-disolvente por cada cien par-
tes de material de partida de tipo poliál. orgánico a no
ser que indique otra cosa, "Índice 100" indica que el nú-
mero de moles del grupos NCO es igual al número de moles
15 total de los grupos hidroxilos en la formulación de espu-
ma; una gota de silanolato de tetrametilamonio es equiva-
lente a 4,57 ppm como K, y todas las partes, porcentajes
y proporciones citadas en la parte descriptiva y en las
reivindicaciones anexas son en peso a no ser que se indi-
20 que otra cosa.

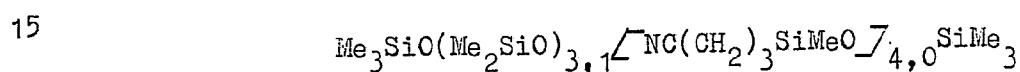
EJEMPLO 1

25 En un matraz equipado con un termómetro, un
agitador mecánico, un condensador y una entrada para bur-

422476



bujeo de nitrógeno se cargaron aproximadamente 13,5 gra
mos de hexametildisiloxano, aproximadamente 42,5 gramos
de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico que tiene
una viscosidad de aproximadamente 617 centistokes a 25°C,
5 aproximadamente 19 gramos de tetrámero de dimetilsiloxa
no cíclico, y aproximadamente 21 gotas de catalizador
de silanolato de tetrametil-amonio (128 ppm como K). La
mezcla se equilibró luego con agitación bajo una atmós
fera de nitrógeno durante dos horas a 90°C, seguida por
10 un periodo adicional de 1,5 horas a 150°C. para desacti
var el catalizador, luego se enfrió y filtró. Se obtuvo
un producto de fluido de siloxano modificado con cianoa
cohilo transparente, que tiene la siguiente fórmula me
dia:



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproxi
madamente 898, una viscosidad de aproximadamente 47,9
centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproxi
20 madamente 69,7% en peso y se denomina en lo sucesivo
siloxano I.

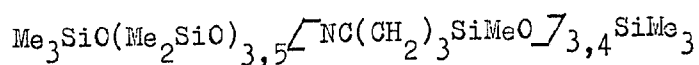
EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que se
25 utilizaron aproximadamente 14,2 gramos de hexametildi

422476



siloxano, aproximadamente 38,3 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico y aproximadamente 22,5 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico y la reacción se mantuvo a 90°C durante 1,5 horas seguida por un período adicional de 1,5 horas a 150°C. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente, que tiene la fórmula siguiente:



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 857, una viscosidad de aproximadamente 36,9 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 72,7% en peso, y se denomina en lo sucesivo Siloxano II.

15

EJEMPLO 3

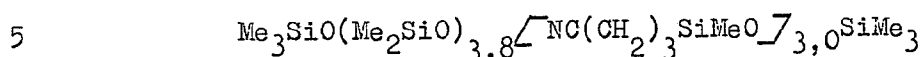
Se repitió el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron aproximadamente 14,7 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 34,8 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico, aproximadamente 25,5 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico, y aproximadamente 7 gotas de catalizador de silanolato de tetrametil-amonio (43 ppm como K). La reacción se mantuvo a 90°C, durante 2 horas, seguida por un período adicional de 1,5

25

422476



horas a 150°C. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente, que tiene la fórmula media.



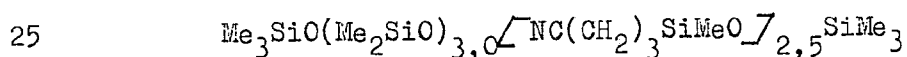
Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 827, una viscosidad de aproximadamente 31,4 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 75,1% en peso, y se denomina en lo sucesivo Siloxano III.

10

EJEMPLO 4

15 Se repitió el Ejemplo 1, utilizando aproximadamente 17,4 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 34,3 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico y aproximadamente 23,3 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico y la reacción se mantuvo a 90°C durante 2,5 horas, seguida un período adicional de 3 horas a 150°C. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente, que tiene la fórmula media:

20



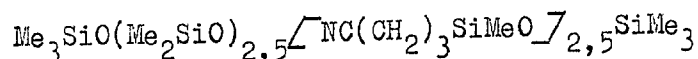
422476



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 700, una viscosidad de aproximadamente 22,4 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 75,5% en peso y se denomina en lo sucesivo
 5 Siloxano IV.

EJEMPLO 5

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron aproximadamente 18,3 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 35,8 gramos de gamma-cianopropilmetilsiloxano cíclico y aproximadamente 20,9 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico, y la reacción se mantuvo a 90°C, durante 1,5 horas, seguida por un período adicional de hora y cuarto a 150°C. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente que tiene la fórmula media:
 15



20

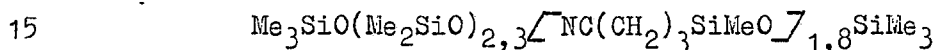
Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 665, una viscosidad de aproximadamente 21,6 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 74,4% en peso, y se denomina en lo sucesivo
 25 Siloxano V.

422476



EJEMPLO 6

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron aproximadamente 21,9 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 30,1 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico, aproximadamente 23 gramos de tetrámetro de dimetilsiloxano cíclico, y aproximadamente 14 gotas de catalizador de silanolato de tetrametil-amonio (85 ppm como K). La reacción se mantuvo a 90°C, durante hora y media seguida por un período adicional de hora y cuarto a 150°C. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoescohilo transparente que tiene la fórmula media:



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 554, una viscosidad de aproximadamente 12,8 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 78,5% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano VI.

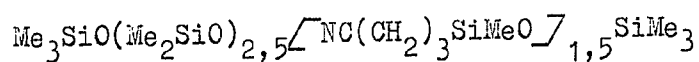
EJEMPLO 7

25 Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se utiliza

422470



ron aproximadamente 22,7 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 26,5 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico y aproximadamente 25,8 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente que tiene la fórmula media:



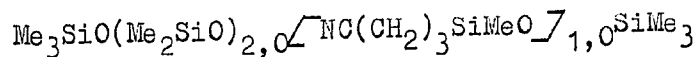
Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 538, una viscosidad de aproximadamente 9,8 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 81% en peso, y se denomina en lo sucesivo Siloxano VII.

15

EJEMPLO 8

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se utilizaron 27,8 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 21,8 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico y aproximadamente 25,4 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente, que tiene la fórmula media:

25



422476

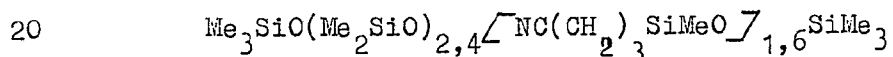


Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 437, una viscosidad de aproximadamente 6,4 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 84,4% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano VIII.

5

EJEMPLO 9

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron aproximadamente 162 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 205 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico, aproximadamente 178 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico, y aproximadamente 140 gotas de catalizador de silanolato de tetrametil-amonio (117 ppm como K). La reacción se mantuvo a 90-95°C durante 4 horas seguida por un calentamiento a 150°C. durante un período de 2 horas adicionales. Por enfriamiento y filtración se obtuvo, un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente que tiene la fórmula media:



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 545, una viscosidad de aproximadamente 9,9 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 80% en peso, y se denomina en lo sucesivo Si

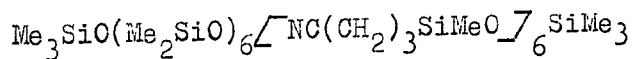
4224/0



loxano IX.

EJEMPLO 10

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron aproximadamente 11,8 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 55,7 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico, aproximadamente 32,5 gramos de tetramero de dimetilsiloxano cíclico, y aproximadamente 28 gotas de catalizador de silanolato de tetrametil-amonio (128 ppm como K). La reacción se mantuvo a 90-95°C, durante 4 horas seguida por calentamiento a 150°C, durante 2 horas más. Por enfriamiento y filtración se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente que tiene la fórmula media:



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1.368, una viscosidad de aproximadamente 99,4 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 70,6% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano X.

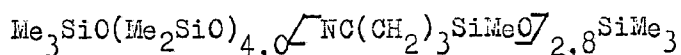
EJEMPLO 11

En un matraz de tres bocas de 250 ml. provisto

422476



con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador
 y una entrada para burbujeo de nitrógeno, se cargaron
 aproximadamente 16,2 gramos (0,1 mol) de hexametildisi-
 loxano ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$), aproximadamente 29,6 gramos (0,4
 5 moles) de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico $\text{[(Me}_2\text{SiO)}_4\text{]}$,
 y aproximadamente 35,6 gramos (0,28 moles) de gamma-ciano-
 propil-metilsiloxano cíclico $\text{[NC(CH}_2\text{)}_3\text{SiMeO]}$ que tiene
 una viscosidad de aproximadamente 2.100 centistokes a
 25°C. La mezcla se equilibró luego con una atmósfera de
 10 nitrógeno, agitándola vigorosamente a temperatura ambien-
 te, mientras que se añadía al sistema 0,75% en peso (0,61
 gramos) de catalizador de ácido trifluorometano-sulfónico.
 La agitación se mantuvo durante 16 horas. En este momen-
 to se añadió 0,025% en peso adicional de más ácido trifluo-
 15 rometano-sulfónico y la mezcla llegó a ser homogénea en
 el transcurso de 2 horas. Se continuó la equilibración
 durante 4 horas más a temperatura ambiente. El producto
 equilibrado se neutralizó con aproximadamente 10 gramos
 de bicarbonato de sodio y se filtró. Se obtuvo un produc-
 20 to de fluido de siloxano modificado con cianoalcochilo
 transparente, que tiene la fórmula media:



25 Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproxima

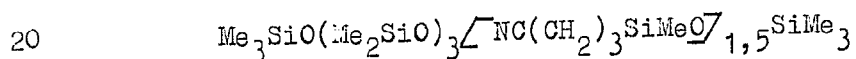


damente 814, una viscosidad de aproximadamente 35,8 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 76,6% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano XI.

5

EJEMPLO 12

Se repitió el Ejemplo 10, excepto que se utilizaron aproximadamente 65 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 89 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico, aproximadamente 76 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico junto con aumentos de aproximadamente 1,15 gramos y 0,575 gramos de catalizador de ácido trifluorometano-sulfónico y aproximadamente 30 gramos de bicarbonato de sodio para neutralizar el producto equilibrado. Se obtuvo un producto fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo transparente que tiene la fórmula media:

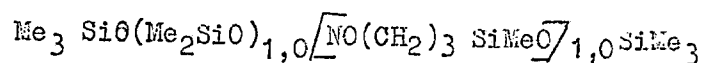


Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 575, una viscosidad de aproximadamente 17,0 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 82% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano XII.

422476

EJEMPLO 13

Se repitió el Ejemplo 6, excepto que se utilizaron aproximadamente 33,5 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 26,2 gramos de gamma-cianopropil-
 5 -metilsiloxano cíclico y aproximadamente 15,3 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianocetilo transparente, que tiene la fórmula media:



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 363, una viscosidad de aproximadamente 5 centistokes a 25°C, un contenido de siloxano de aproximadamente 81,3% en peso, y se denomina en lo sucesivo Si-
 15 loxano XIII.

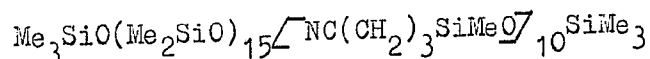
EJEMPLO 14

Se repitió el Ejemplo 6, excepto que se utilizaron aproximadamente 4,8 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 37,5 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico, y aproximadamente 32,7 gramos de tetrámero
 25 de dimetilsiloxano cíclico. Se obtuvo un fluido de si-

42247



loxano modificado con cianoalcohilo transparente, que tiene la fórmula media:



5

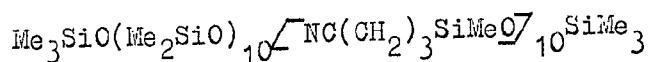
Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 2542, una viscosidad de aproximadamente 166 centistokes a 25°C; un contenido de siloxano de aproximadamente 73,2% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano XIV.

10

EJEMPLO 15

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron aproximadamente 5,6 gramos de hexametildisiloxano, aproximadamente 43,9 gramos de gamma-cianopropil-metilsiloxano cíclico y aproximadamente 25,5 gramos de tetrámero de dimetilsiloxano cíclico y la reacción se mantuvo a 90°C durante dos horas y media, a 100°C durante media hora, a 110°C durante media hora seguida por una hora adicional a 150°C. Se obtuvo un fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo transparente que tiene la fórmula:

25



422410



Dicho siloxano tiene un peso molecular medio de aproximadamente 2172, una viscosidad de aproximadamente 2520 centistokes a 25°C; un contenido de siloxano de aproximadamente 68,7% en peso y se denomina en lo sucesivo Siloxano XV.

Para abreviar las designaciones anteriores dadas para los fluidos de siloxano se emplean las siguientes designaciones para denominar los diversos ingredientes empleados en los ejemplos siguientes:

10

TABLA 1

<u>Denominación</u>	<u>Composición</u>
<u>Poliolés Orgánicos</u>	
E1	Este es un poliéter-triol, de peso molecular aproximadamente 6000; índice hidróxilo aproximadamente 27; que contiene aproximadamente 85% en moles de grupos hidroxilos primarios, producido por reacción de aproximadamente 89% de óxido de propileno y aproximadamente 11% de óxido de etileno con glicerina.

25



5	E2	<p>Este es un poliéter-triol, de peso molecular aproximadamente 5.000; índice de hidroxilo aproximadamente 34; que contienen aproximadamente 75% en moles de grupos hidroxilos primarios producido por reacción de aproximadamente 84% de óxido de propileno y aproximadamente 16% de óxido de etileno con glicerina.</p>
10		
15	E3	<p>Este es un polímero de injerto/poliol; con aproximadamente 80% en peso de poliol, 10% en peso de estireno y 10% en peso de acrilonitrilo; teniendo un índice de hidroxilo de aproximadamente 28, producido por polimerización de estireno y acrilonitrilo en E2.</p>
20		
	<u>Poliisocianatos</u>	<u>Composición</u>
25	C1	<p>Este es una mezcla de aproximadamente 80% en peso de</p>



producido por reacción de óxido de propileno con glicerina, y un índice de hidroxilo de aproximadamente 56.

5

EJEMPLO 16

La formulaciones de espuma empleadas en producir las espumas en este ejemplo, eran idénticas salvo variaciones en la cantidad de fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo empleado. Todas las espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad fueron preparadas y evaluadas del siguiente modo.

Una mezcla de poliéter-trioles E2 y E3 se dispersó en un recipiente de papel a aproximadamente 20° a 30°C. Luego se añadieron el fluido de siloxano y el catalizador de dilaurato de dibutilestano mediante una jeringa de 5 centímetros cúbicos, y se dispersaron con una espátula seguido por una mezcla previa sólida de agua, catalizador A1, catalizador de trietilendiamina y N-etil morfolina que también se dispersó de la mezcla sin usar una pantalla separadora. La mezcla se colocó luego en un mezclador de prensa taladradora y se agitó durante aproximadamente 10 segundos a 2150 r.p.m mientras que el recipiente se hizo girar para asegurar un mezclado

422476



apropiado. Sin detener la prensa taladradora se añadió rápidamente el poliisocianato C3 y se mezcló durante aproximadamente siete segundos. La mezcla formadora de espuma fue vertida luego rápidamente en una caja de aglomerado forrada con pergamino de dimensiones 20,3 x 5
20,3 x 15,2 centímetros que estaba soportada en un molde de madera y se dejó que se produjera el curado. El producto de espuma de poliéter-uretano de alta elasticidad se dejó reposar durante al menos dos minutos después de haberse completado la subida de la espuma para 10
evitar la densificación en el fondo del "bollo" de espuma. Después de ello la espuma mientras aún se encontraba en la caja de aglomerado fue colocada en un horno a 125°C, durante aproximadamente diez minutos para 15
reducir la adherencia y facilitar la separación del revestimiento de papel del molde y el cortado de muestras de espuma. La espuma se dejó reposar durante aproximadamente una hora antes del corte y luego fue cortada en planchas de 38,1 mm. desde el fondo con una sierra 20
de cinta.

Dichas formulaciones de espuma contenían todas 100 partes en peso de mezcla de poliéter en el orden de aproximadamente 60 partes (150 gramos) de poliéter-triol E2 y 40 partes (100 gramos) de poliéter-triol 25
E3; aproximadamente 2,6 partes en peso (6,5 gramos) de

4224/2



5 agua; aproximadamente 0,1 partes en peso (0,25 gramos)
de catalizador de amina A1; aproximadamente 1,2 partes
en peso (3,0 gramos) de catalizador de N-etilmorfolina;
aproximadamente 0,12 partes en peso (0,3 gramos) de ca
talizador sólido de trietilendiamina; aproximadamente
0,015 partes en peso (0,038 gramos) de catalizador de
dilaurato de dibutilestaño y aproximadamente 33,9 par
tes en peso (84,8 gramos) de poliisocianato C3 (índice
100.) El fluido de siloxano modificado con cianocalcohi
10 lo se utilizó en forma de una solución de fluido de si
loxano-disolvente constituida por aproximadamente 22
partes en peso de fluido de siloxano y 78 partes en pe
so de disolvente S1 a no ser que se indique otra cosa.
La cantidad de fluido de siloxano particular fue varia
15 da y las propiedades registradas de las diversas mues
tras de espuma se dan en la Tabla 2 que figura a con
tinuación.

Las medidas de respirabilidad, excepto para
las espumas N^os. 28 y 29 fueron todas registradas en
20 un densímetro Gurley que mide la porosidad o resisten
cia al aire de la espuma, tal como se muestra por el tiem
po en segundos para que un volumen de aire dado (300
centímetros cúbicos de aire) pase a través de una espu
ma de 6,45 centímetros cuadrados. El valor registrado
25 es el valor medio de 5 de tales medidas dadas en segun

4224,0



dos por cada 300 centímetros cúbicos de aire des-
plazado. Las medidas de respirabilidad de las espumas núme-
ros 28 y 29 representan la porosidad de la espuma y es
aproximadamente proporcional al número de celdas abier-
tas en la espuma. Dichas espumas fueron medidas toman-
do un trozo de recorte de espuma de 50,8 x 50,8 x 25,4
milímetros de cerca del centro del "bollo" empleando
un aparato de ensayo de respirabilidad de espuma Nopco,
GP-2 modelo 40GD 10. Se absorbe aire a través de la par-
te de 25,4 mm a una presión diferencial de 12,7 mm de
agua menor que la presión atmosférica. El flujo de aire
es paralelo a la dirección de subida dado de la espuma
original. El grado de abertura de la espuma (o respira-
bilidad de la espuma) se mide por el caudal de aire y
se designa en metros cúbicos normales por minuto.

31.1.74

TABLA 2

<u>Espuma Nº</u>	<u>Líquido de siloxano Nº</u>	<u>Solución de siloxano Conc. (p.p.c.)</u>	<u>Respirabilidad de la espuma</u>	<u>Celdas/ metros</u>	<u>Contrac- ción</u>	<u>Uniformidad de las celdas</u>
A	Testigo	Ninguna	4,7	0,41	Ninguna	Huecos acusados - Irregular
1	I	0,3	6,5	0,56	Ninguna	Huecos acusados - Irregular
2	I	0,75	6,1	0,61	Ninguna	Huecos moderados- Irregular
3	I	1,12	8,5	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
4	II	0,3	6,2	0,56	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
5	II	0,75	7,5	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
6	II	1,12	13,2	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
7	III	0,3	7,8	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
8	III	0,75	11,2	0,56	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
9	III	1,12	18,8	0,71	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
10	IV	0,3	8,5	0,61	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
11	IV	0,75	8,7	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
12	IV	1,12	10,7	0,71	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
13	V	0,3	9,0	0,61	Ninguna	Huecos acusados - Irregular
14	V	0,75	9,1	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
15	V	1,12	7,9	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
16	VI	0,3	8,5	0,61	Ninguna	Huecos moderados - Irregular
17	VI	0,75	7,3	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme



793178

TABLA 2 (CONTINUACION)

<u>Espuma</u> <u>Nº</u>	<u>Líquido de sí-</u> <u>loxano Nº</u>	<u>Solución de síloxano</u> <u>Conc. (p.p.c.)</u>	<u>Respirabilidad</u> <u>de la espuma</u>	<u>Celdas/</u> <u>metros</u>	<u>Contrao-</u> <u>ción</u>	<u>Uniformidad de las</u> <u>celdas</u>
18	VI	1,12	9,5	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
19	VII	0,3	7,6	0,61	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
20	VII	0,75	8,6	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
21	VII	1,12	11,0	0,71	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
22	VIII	0,3	7,6	0,56	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
23	VIII	0,75	9,3	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
24	VIII	1,12	9,4	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
25	IX	1,12	7,1	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
26	X	0,375	6,9	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
27	X	0,75	15,4	0,66	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
28	XI	0,1#	0,75	0,82	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
29	XII	0,1#	1,05	0,86	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
<u>Siloxanos no pertenecientes a este invento</u>						
30	XIII	1,12	7,4	0,51	Ninguna	Huecos acusados - Irregular
31	XIII	2,25	7,6	0,56	Ninguna	Huecos acusados - Irregular
32	XIV	0,3	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme



422476

422476



TABLA 2 (CONTINUACION)

<u>Espuma</u> <u>Nº</u>	<u>Líquido de</u> <u>siloxano Nº</u>	<u>Solución de siloxa</u> <u>no Conc. (p.p.c.)</u>	<u>Respirabilidad</u> <u>de la espuma</u>	<u>Celdas/</u> <u>metros</u>	<u>Contra-</u> <u>ción</u>	<u>Uniformidad de las</u> <u>celdas</u>
33	XIV	0,75	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme
34	XV	0,3	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme
35	XV	0,75	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme

* Evaluados como líquido de siloxano 100 por ciento activo (sin disolvente)

422470



EJEMPLO 17

Del mismo modo que en el Ejemplo 16 se produjo otra serie de espumas de polieter-uretano de alta elasticidad excepto que las formulaciones de espuma contenían 5 todas 100 partes en peso de la mezcla de poliéter en el orden de aproximadamente 50 partes (100 gramos) de poliéter-triol E1 y aproximadamente 50 partes (100 gramos) de poliéter-triol E3; aproximadamente 2,7 partes (5,4 gramos) de agua; aproximadamente 0,08 partes (0,16 gramos) 10 de catalizador de amina A1; aproximadamente 0,8 partes de catalizador de N-etil-morfolina; aproximadamente 0,15 partes (0,30 gramos) de catalizador de trietilendiamina sólido; aproximadamente 0,033 partes (0,066 gramos) de 15 catalizador de dilaurato de dibutilestaño, aproximadamente 5,7 partes (11,4 gramos) de agente de soplado a base de triclorofluorometano; y aproximadamente 34,1 partes (58,2 gramos) de poliisocianato C3 (índice 100). El fluido de siloxano modificado con ciancoalcóhilo se usó en 20 forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente constituida con aproximadamente 10 partes en peso de fluido de siloxano y 90 partes en peso de disolvente S1. La cantidad y el tipo de siloxano particular empleado fueron variadas y las propiedades registradas de las diversas muestras de espuma se dan en la Tabla 3 que figura a continuación. 25

TABLA 3

Espuma Nº	Líquido de siloxano Nº	Solución de sí- loxano Conc. (p.p.c)	Respirabilidad de la espuma, medida en densímetro Gurley	Celdas/ metros	Contra- ción	Uniformidad de las celdas
A	Control	Ninguna	1,9	0,50	Ninguna	Huecos acusados-Irregular
1	II	0,3	6,2	0,56	Ninguna	Huecos ligeros -Uniforme
2	II	0,75	7,5	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
3	II	1,12	13,2	0,66	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
4	III	0,3	7,8	0,61	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
5	III	0,75	11,2	0,56	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
6	III	1,12	18,8	0,71	Ninguna	Sin huecos - Uniforme

Siloxanos no pertenecientes a este invento

7	XIV	0,3	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme
8	XIV	0,75	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme
9	XV	0,3	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme
10	XV	0,75	--	--	Acusada	Sin huecos - Uniforme



422476

422476



EJEMPLO 18

Se preparó otra serie de espumas de poliéter-ure
tano de alta elasticidad en forma moldeada empleando 100
5 partes en peso de mezcla de poliéter en el orden de aproxi
madamente 60 partes (360 gramos) de poliéter-triol E2 y
aproximadamente 40 partes (240 gramos) de poliéter-triol
E3; aproximadamente 24 centímetros cúbicos de una mezcla
previa acuosa de aproximadamente 2,6 partes de agua, aproxi
10 madamente 0,1 partes de catalizador A1, aproximadamente
1,2 partes de catalizador de N-etilmorfolina y aproxima
damente 0,12 partes de catalizador de trietilendiamina
sólido, junto con aproximadamente 0,3 partes (1,8 centí
metros cúbicos) de catalizador de dilaurato de dibutiles
15 taño en forma de solución al cinco por ciento en S1, y
aproximadamente 34,7 partes (208,2 gramos) de poliisocia
nato C3. La cantidad y el fluido de siloxano particular
empleado fueron variadas tal como se muestra en la tabla
siguiente. El método seguido consistía en pesar la mezcla
20 de polioliol y la mezcla previa de catalizador de amina acu
so, calentar el molde de aluminio recubierto con desmol
deante preparado, a una temperatura de aproximadamente
121°C, añadir luego la mezcla de polioliol y la mezcla pre
via de catalizador de amina acuoso a un recipiente de
25 mezcla de aproximadamente 5 litros seguido por la canti-



dad requerida de fluido de siloxano y catalizador de di
laurato de dibutilestaño. El recipiente de mezcla se co
locó en un dispositivo de tabiques achatados y se centró
de modo que el eje propulsor se encontrara a aproxima
5 mente 6 centímetros del fondo del mezclador y el tempori
zador se puso en funcionamiento durante 12 minutos. La
mezcla se agitó durante 1 minuto a 4000 rpm y se dejó
desgasificar (aproximadamente 25 segundos). Justamente
antes del final de la desgasificación se añadió la can
10 tidad requerida de poliisocianato y la mezcla se conti
nuó durante 5 segundos. Una vez que la mezcla fue com
pletada la mezcla formadora de espuma fue vertida rápi
damente en el molde que había sido enfriado o calentado
a aproximadamente 9°C por encima de la temperatura am
15 biente de vertido de la mezcla. Se fijó una cubierta de
aluminio agujereada sobre el molde y la mezcla se dejó
espumar, subir y gelificar y luego el molde fijado fue
colocado en un horno de aire caliente durante aproxima
damente 8 minutos y medio a 149°C antes de que fuera re
20 tirado del horno y desmoldeado. Las propiedades registra
das de las espumas así producidas se describen en la
TABLA 4 que figura a continuación. El Siloxano VI se uti
lizó en forma de solución de fluido de siloxano-disolven
te constituida por aproximadamente 27 partes en peso de
25 fluido de siloxano y 73 partes en peso de disolvente S1,

422473



mientras que el Siloxano VII se empleó en forma de una solución constituida por aproximadamente 22 partes en peso de fluido de siloxano y 78 partes en peso de disolvente S1.

TABLA 4

Espuma Nº	Líquido de siloxano Nº	Solución de siloxano Conc. (p.p.c)	Respirabilidad de la espuma, medida en el densímetro Gurley	Contracción	Uniformidad de las celdas
A	--	Ninguna	--	Ninguna	Huecos acusados - Irregular
1	VI	0,25	--	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
2	VI	0,5	13,4	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
3	VI	0,75	17,8	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
4	VI	1,5	20,7	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
5	VI	2,25	22,7	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
6	VI	2,5	--	Ligera	Sin huecos - Uniforme
7	VII	0,25	--	Ninguna	Huecos ligeros - Irregular
8	VII	0,5	17,1	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
9	VII	0,75	19,9	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
10	VII	1,5	20,4	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
11	VII	2,25	24,7	Ninguna	Sin huecos - Uniforme
12	VII	2,5	--	Ligera	Sin huecos - Uniforme



422478

422476



Los datos anteriores de los Ejemplos 16-18 demuestran que pueden eliminarse la estructura de celdas irregulares y los huecos de los espumas testigos empleando los estabilizadores de fluido de siloxano de este invento sin causar ninguna contracción de la espuma mientras que los fluidos de siloxano que no pertenecen a este invento se encontraron que no eliminaban los huecos de la espuma testigo o provocaban contracción de la espuma y por consiguiente no son útiles en calidad de estabilizadores en la producción de espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad. En los casos de ligera contracción de la espuma la corona regular normalmente uniforme está ligeramente plegada y arrugada mientras que en los casos de moderada contracción de la espuma, está sustancialmente plegada y arrugada. Esta contracción de la superficie está relacionada con la cantidad anormal de celdas cerradas y la espuma rígida que a su vez afecta adversamente a las propiedades de la espuma tales como su elasticidad, propiedades de compresión y deformación bajo carga. En casos de contracción acusada los defectos y las desventajas anteriores son mucho más agravados y pronunciados. Además la contracción acusada se pone adicionalmente de manifiesto por el arrancado de la espuma desde los laterales y/o el fondo del molde. Por consiguiente es evidente que pueden emplearse cantidades razonables

422470

30

NOV 1974



de fluido de siloxano de este invento en la producción de espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad mientras que no es este el caso de los fluidos de siloxano que no pertenecen a este invento.

5 Para las personas expertas en la técnica se
rán evidentes diversas modificaciones y variaciones
de este invento y ha de entenderse que tales modificaciones y variaciones deben considerarse incluidas
dentro de los fines de esta solicitud y del espíritu
10 y alcance de las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en Estados Unidos de América el 22 de Enero
de 1973, bajo el N° 325.327, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
15 Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia y nueva, que

25-11-74

- 65 -

422476



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

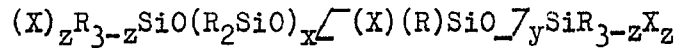
- 5 1ª.- Un procedimiento para producir espumas de poliéter-uretano de alta elasticidad, comprendiendo dicho procedimiento espumar y hacer reaccionar una mezcla que comprende: (I) un poliol orgánico seleccionado del grupo que consiste en: (A) un poliéter-
10 -triol que contiene al menos 40 por ciento en moles de grupos hidroxilos primarios y que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000 y (B) una mezcla de dicho poliéter-triol y otro poliéter que tiene una mezcla de al menos dos grupos
15 hidroxilo, ascendiendo dicho poliéter-triol de dicha mezcla a al menos 40 por ciento en peso del contenido total de poliol; (II) un poliisocianato orgánico, encontrándose presente dicho poliol orgánico y dicho poliisocianato en la mezcla en una cantidad principal
20 y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano; (III) un agente de soplado en una cantidad secundaria suficiente para espumar la mezcla de reacción; (IV) una cantidad catalítica de catalizador para la producción del uretano y (V) un fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo que tiene la fórmula
25

pe

422476



la media:



5 en donde x tiene un valor de 1 a 6 inclusive; y tiene un valor de 0 a 6 inclusive; z tiene un valor de 0 a 1 inclusive; R es un radical alcohilo inferior o fenilo; y X es un radical cianoalcohilo de la fórmula $-(O)_n R' CN$ en donde n tiene un valor de 0 ó 1 y R' es un radical alcohileno que tiene de 2 a 4 átomos de
10 carbono; conteniendo dicho siloxano al menos uno de dichos radicales cianoalcohilo y teniendo un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 1500, en una cantidad suficiente para estabilizar la espuma contra los huecos y la
15 contracción.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el catalizador es un catalizador de amina, o una mezcla de un catalizador organometálico y un catalizador de amina.

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el agente de soplado se selecciona del grupo que consiste en agua, un compuesto fluorcarbonado, y mezclas de ellos.

25 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el poliisocianato se selecciona del

42247



30 NOV 1974

grupo que consiste en tolilen-diisocianato, isocianatos polímeros de polimetilen-polifenilo, y mezclas de ellos.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde también se encuentra presente en la mezcla de reacción una cantidad secundaria de un ingrediente adicional seleccionado del grupo que consiste en un agente retardador de la llama, un disolvente orgánico para el catalizador de amina, un disolvente orgánico para el fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo y mezclas de ellos.

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo se emplea en la forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

20 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el disolvente orgánico para el fluido de siloxano es un poliéter orgánico seleccionado del grupo que consiste en compuestos hidroxílicos de mono-ol, diol y triol, y mezclas de ellos.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en donde el disolvente orgánico es un poliéter-diol.

25 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en donde se encuentra presente un cataliza-

Re

422476



dor como ingrediente adicional en la solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el poliéter-triol de tipo poliol orgánico contiene de aproximadamente 60 a 90 por ciento en moles de grupos hidroxilos primarios y tiene un peso molecular de aproximadamente 4.000 a 7.000.

10 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en donde el poliol orgánico es una mezcla de dicho poliéter-triol y otro poliéter que tiene una media de al menos dos grupos hidroxilos, ascendiendo dicho poliéter-triol en dicha mezcla a al menos 40 por ciento en peso del contenido total del poliol.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en donde el otro poliéter es un copolímero de injerto/poliéter-triol.

20 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcohilo tiene un peso molecular medio de aproximadamente 400 a 900; en donde R es un radical alcohilo inferior, X tiene un valor de 2 a 4 inclusive, y tiene un valor de 1 a 4 inclusive, n es 0 y z es 0.

25 25-11-74

- 69 -

422476



14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª, en donde R es metilo.

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, en donde X es un radical gamma-cianopropilo.

5

16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo tiene un peso molecular medio de aproximadamente 400 a 900; en donde R es un radical alcoholo inferior, x tiene un valor de 2 a 4 inclusive, y tiene un valor de 0 a 4 inclusive, n es 0 y z es 0.

10

17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 16ª, en donde R es un radical metilo.

15

18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª, en el que dicha mezcla comprende: (I) una mezcla de poliol orgánico de un poliéter-triol, conteniendo dicho triol 60 a 90 por ciento en moles de grupos hidroxilos primarios y teniendo un peso molecular medio de aproximadamente 4.000 a 7.000 y otro poliéter que tiene una media de al menos dos grupos hidroxilos, ascendiendo dicho poliéter-triol en dicha mezcla a al menos 40 por ciento en peso del contenido total de poliol; (II) un poliisocianato seleccionado del grupo que consiste en tolileno-diisocianato-

20

25

422470



to, isocianato polímero de polimetilen-polifenilo,
y mezclas de ellos, encontrándose presente dichos
isocianatos en una cantidad de 90 a 105% de la can-
tidad requerida para proporcionar la cantidad es-
5 tequimétrica de grupos isocianatos requerida para
reaccionar con los grupos hidroxilos de la mezcla
de poliol orgánico y el agua que se encuentra pre-
sente en calidad de agente de soplado; (III) de 2
a 20 partes en peso por cada 100 partes en peso de
10 material de partida de mezcla de poliol orgánico de
al menos un agente de soplado seleccionado del gru-
po que consiste en agua y agentes de soplado fluor-
carbonados; (IV) una cantidad catalítica de un cata-
lizador de amina o una mezcla de un catalizador orga-
15 nometálico y un catalizador de amina; y (V) desde
aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,6 partes en
peso, por cada 100 partes en peso, del material de
partida de la mezcla de poliol orgánico de dicho flui-
do de siloxano modificado con cianoalcoholo.

20 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en donde R es un radical metilo.

20ª.- Un procedimiento tal como se ha definido en la reivindicación 19ª, en donde X es un radical gamma-cianopropilo.

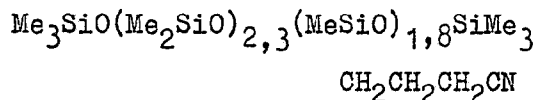
25 21ª.- Un procedimiento según la reivindicación

pe

422476

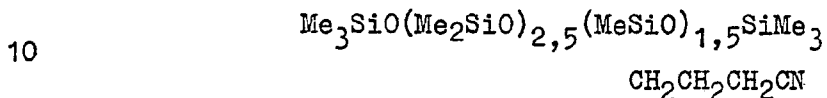


ción 18ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo tiene la fórmula media



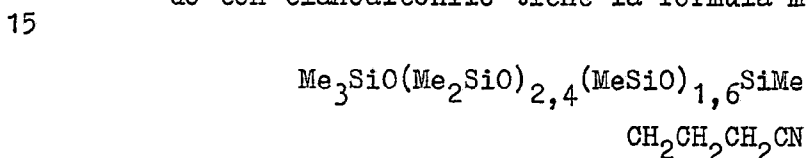
5 en donde Me es un radical metilo.

22ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo tiene la fórmula media



en donde Me es un radical metilo.

23ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo tiene la fórmula media



en donde Me es un radical metilo.

20 24ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo se emplea en forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

25 25ª.- Un procedimiento según la reivindicación 24ª, en donde el disolvente orgánico para el fluido de siloxano es un poliéter orgánico seleccio-

422475



nado del grupo que consiste en compuestos hidroxili-
cos de mono-ol, diol y triol, y mezclas de ellos.

5 26ª.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 25ª, en donde el disolvente orgánico es poliéter-
-triol.

27ª.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 24ª, en donde se encuentra presente un cata-
lizador en calidad de ingrediente adicional en la so-
lución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

10 28ª.- Un procedimiento para producir es-
pumas de poliéter-uretano de alta elasticidad.

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

15 Esta Memoria consta de setenta y tres ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 NOV. 1974

P.A.

20 Fernando de Elizaburu
Por Poder

25-11-74
jui