

422477



P.- 56.378

C-9200-SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO8G

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida 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)

422477



La presente invención se refiere a espumas de poliuretano de alta elasticidad, y más en particular al uso de ciertos polímeros de organosilicio en la producción de tales espumas.

5 Básicamente, tales espumas de alta resiliencia se producen por reacción de polioles de alto peso molecular, muy primarios, terminados en hidroxilo, con isocianatos orgánicos y agua. Las espumas de poliuretano de alta resiliencia se pueden distinguir de las espumas de poliuretano usuales de curado en caliente, en parte, por el uso de tales polioles, y por el hecho de que las espumas de poliuretano de alta resiliencia requieren poco o ningún curado en horno, y por tanto se denominan a menudo espumas de curado en frío. Tales espumas son extremadamente deseables para aplicaciones de almohadillado, debido a sus excelentes propiedades físicas, por ejemplo muy alta resiliencia de la espuma, baja inflamabilidad, estructura de celdas abiertas, baja fatiga por flexión (larga vida) y altos factores SAC (propiedades de soportar cargas).

10

15

20 Debido a la gran reactividad de los ingredientes de la espuma de alta resiliencia, y a su rápido aumento de resistencia de gel, a veces se puede obtener la espuma sin estabilizador de celda; sin embargo, tales espumas tienen típicamente una estructura de celda muy irregular, como se pone particularmente en evidencia por huecos

25

422417



superficiales, y el descubrimiento de un agente apropiado para ayudar a controlar la estructura de celda ha seguido siendo un problema principal en la técnica.

5 Los intentos de resolver este problema con tensoactivos empleados generalmente en la estabilización de la espuma de poliuretano de curado en caliente no han resultado satisfactorios, debido a que tales tensoactivos tienden a estabilizar demasiado, causando una espuma extremadamente recia que envejece con encogimiento. Tampoco
10 se corrige el problema reduciendo las concentraciones de tales tensoactivos, ya que a las concentraciones requeridas para eliminar el encogimiento las celdas ya no son estabilizadas satisfactoriamente, y la estructura de la espuma se hace irregular, basta, y contiene huecos superficiales.
15

El uso de aceites de dimetilsilicona, de baja viscosidad, como estabilizadores de espumas de alta resiliencia, tiene también diversas desventajas. Por ejemplo, a bajas concentraciones crean problemas de dosificación y
20 bombeo en el tratamiento de la espuma, mientras que a concentraciones mayores estos aceites afectan adversamente a las propiedades físicas de la espuma. Los disolventes de tales aceites de dimetilsiloxano que no son reactivos con los ingredientes de la espuma, por ejemplo alcanos, hexametilidisiloxano, y similares, pueden afectar adversamente a
25

422477



las propiedades físicas de la espuma, en proporción a su
concentración, y crear generalmente riesgos de inflamabi-
lidad. Además, los diluyentes reactivos con isocianato,
tales como poliéter-trioles y similares, que no cambian
5 significativamente las propiedades de la espuma, ya que
reaccionan en el sistema y se convierten en parte de la
estructura de espuma, no son disolventes satisfactorios de
los aceites de dimetilsilicona, ya que no se puede disol-
ver el aceite suficiente para proporcionar estabilización
10 de espuma a concentraciones de solución prácticas. Las
espumas de alta resiliencia también son afectadas adversa-
mente por las dimetilsiliconas que tienen más de aproxi-
madamente diez unidades dimetilsiloxi por siloxano. Por
ejemplo, solo cinco o diez por ciento en peso de tales es-
15 pecies en un aceite de dimetilsilicona pueden degradar apre-
ciablemente las propiedades físicas de la espuma, e inclu-
so causar encogimiento de la espuma.

Además, aunque se puede preparar una espuma de
uretano de poliéter, de alta resiliencia, particularmente
20 sin igual, empleando ciertos copolímeros de bloque de si-
loxano-oxialcohileno, según se describe en la solicitud
de patente de los EE.UU. serie nº 84.181, presentada en
26 de octubre de 1970, o ciertos polímeros de siloxano
modificados con aralcohilo, según se describe en la soli-
25 citud de patente de los EE.UU. serie nº 305.713, presenta

15.2.74
C.M.H.

422417



5 da el 13 de noviembre de 1972, o ciertos fluídos de silo-
xano modificados con cianoalcoholo, según se describe en
la solicitud de patente española Nº 422.476, presentada el
21 de enero de 1974, dichas exposiciones no enseñan el uso
de los nuevos polímeros de organosilicio empleados en la
presente invención.

10 Se ha descubierto que se puede preparar espuma
de poliéter-uretano, flexible, de alta resiliencia, según
la presente invención, que implica el empleo de ciertos
nuevos fluidos polímeros de siloxano según se definen más
completamente a continuación.

15 Se ha hallado que los fluidos polímeros de silo-
xano empleados en la presente invención controlan la uni-
formidad de celda de la espuma de poliéter-uretano de al-
ta resiliencia, sin obtener espuma rígida y sin introducir
encogimiento de espuma ni causar efecto adverso severo al
20 guo a las propiedades físicas de la espuma, por ejemplo
a la resiliencia de la espuma y a su resistencia contra la
inflamabilidad. Además, los huecos de la espuma son elimi-
nados o al menos reducidos mucho por la presente invención,
y la estructura de celda de la espuma es también mucho más
uniforme y más fina que cuando no se emplea agente estabi-
lizador. Este descubrimiento es sorprendente, ya que, co-
mo se ha esquematizado antes, no todos los tensoactivos
25 son así de adecuados para uso en la producción de espumas

4224/1



de alta resiliencia. Desde luego, se halló que causaban encogimiento de la espuma incluso fluidos polímeros de siloxano del mismo tipo aquí empleado, pero que están fuera del ámbito de la presente invención.

5 Por tanto, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para producir espuma de poliéter-uretano de alta resiliencia. Otro objeto de esta invención es proporcionar nuevos fluidos de organosilicio para uso en dicho procedimiento. Aún otro objeto de esta invención es proporcionar nuevas composiciones de dichos fluidos para uso en dicho procedimiento. También es otro objeto de esta invención proporcionar espumas de poliéter-uretano, de alta resiliencia, producidas por dicho procedimiento. Otros objetos y ventajas de esta invención serán fácilmente evidentes por la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

10

15

Más en particular, la invención se dirige en parte a un procedimiento para preparar espuma de poliéter-uretano de alta resiliencia, comprendiendo dicho procedimiento expandir y hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende:

20

(I) un poliol orgánico elegido del grupo que consta de (A) un poliéter-triol que contiene al menos 40 por ciento en moles de grupos hidroxilo primarios y que tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximada-

25

422477



mente 8.000, y (B) una mezcla de dicho poliéter-triol y otros poliéteres que tienen por término medio al menos dos grupos hidroxilo, constituyendo dicho poliéter-triol en dicha mezcla al menos el 40 por ciento en peso del contenido total de polioles;

5

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

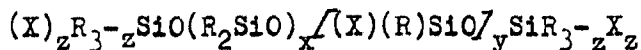
10

(III) un agente de soplado, en pequeña cantidad suficiente para expandir la mezcla de reacción;

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

15

(V) una pequeña cantidad de un fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media



20

donde x tiene un valor de 2 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 alcoholo inferior o fenilo; y X es un radical cianoalcoxi-alcoholo de fórmula $-(O)_n R'OR''CN$, donde n tiene un valor de 0 ó 1, R' es un radical alcoholeno que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y R'' es un radical alcoholeno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; contienen

25

422477



do dicho siloxano al menos uno de dichos radicales cianoalcoxi-alcoholo, y teniendo un peso molecular medio comprendido entre aproximadamente 400 y 2000.

5 Se ha de entender, desde luego, que el anterior procedimiento y las reivindicaciones adjuntas se refieren al empleo de un solo ingrediente del tipo especificado o cualquiera de las diversas combinaciones posibles de mezclas de ingredientes. Por ejemplo, además de emplear un solo ingrediente del tipo especificado, si se desea, se
10 puede emplear una mezcla de trioles, una mezcla de poliisocianatos, una mezcla de agentes de soplado, una mezcla de catalizadores y/o una mezcla de fluidos de siloxano. Análogamente, la mezcla de partida de triol-poliéter podría consistir en un solo triol y una mezcla de poliéteres, una
15 mezcla de trioles y un solo poliéter, o una mezcla de dos o más trioles y dos o más poliéteres.

Como se ha indicado antes, los compuestos de fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, empleados como estabilizadores de siloxano para control de
20 celda en la presente invención, se caracterizan por tener un intervalo de peso molecular medio, por contener al menos dos unidades dihidrocarbilo-siloxi (R_2SiO) internas, y tener al menos una unidad siloxi que contiene un radical cianoalcoxi-alcoholo $[(NCR'OR'(O)_n)SiO]$. Desde luego,
25 go, se ha de entender que las unidades siloxi internas in

422411



5 dividuales pueden ser iguales o diferentes, y se pueden disponer en cualquier orden. Sujeto a las anteriores culificaciones, se presenta a continuación una descripción más detallada de los fluidos de siloxano modificados con cianoalcoxi-alcoholo.

 Por tanto, los tensoactivos de siloxano útiles en la invención contienen de 2 a 6 unidades hidroxycarbil-siloxi internas, tales como grupos dimetilsiloxi, dietil-siloxi, dipropilsiloxi, metiletilsiloxi, metildenilsiloxi y similares. Ejemplos de unidades cianoalcoxi-alcoholo in-
10 ternas que pueden estar presentes en dichos siloxanos incluyen, por ejemplo, 3-(2-cianoetoxi)-propilmetilsiloxi, 3-(2-cianoetoxi)-propiloximetilsiloxi, 3-(2-cianoetoxi)-propiletilsiloxi, 3-(2-cianoetoxi)-2-metilpropil-
15 metilsiloxi, 8-(2-cianoetoxi)-octilmetilsiloxi, 3-(2-ciano-2-metiletoxi)-propilmetilsiloxi, 3-(2-ciano-2-etiletoxi)-propilmetilsiloxi y similares. Son unidades siloxi ilus-
 trativas de bloqueo del extremo o de terminación de cade-
 na de dichos siloxanos los grupos terminales tales como
20 los grupos trimetilsiloxi, trietilsiloxi, (3-(2-cianoeto-
 xi)propil)-dimetilsiloxi, (3-(2-cianoetoxi)propiloxi)-di-
 metilsiloxi, (3-(2-cianoetoxi)-2-metilpropil)-dimetilsilo-
 xi, (3-(2-ciano-2-metiletoxi)propil)-dimetilsiloxi, y si-
 milares. Preferiblemente, R es un radical metilo. Así, son
25 ilustrativos de los fluidos de siloxano polímeros más pre

422477



feridos empleados en la presente invención los 3-(2-cianoetoxi)-propilmetilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo. 3-(2-cianoetoxi)-propiloximetilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo, 3-(2-cianoetoxi)-2-metilpropilmetilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo, 3-(2-ciano-2-metiletoxi)-propilmetilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo, 8-(2-cianoetoxi)-octilmetilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo, dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con (3-(2-cianoetoxi)propil)-dimetilo, dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con (3-(2-cianoetoxi)propiloxi)-dimetilo, (3-(2-cianoetoxi)propilmetilsiloxi)-(3-(2-cianoetoxi)-2-metilpropilmetilsiloxi)-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo, (3-(2-cianoetoxi)propilmetilsiloxi)-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con (3-(2-cianoetoxi)propil)-dimetilo, (3-(2-cianoetoxi)propiloximetilsiloxi)-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con (3-(2-cianoetoxi)propiloxi)-dimetilo, y similares. Más preferiblemente, el radical cianoalcoxi-alcoholo está unido directamente al átomo de silicio a través de uno de sus átomos de carbono, es decir, Si-C, y no a través de un átomo de oxígeno, es decir, Si-O-C.

Además, se considera que los anteriores fluidos

15.2.74
C.M.H.

422477



de siloxano modificados con cianocalcoxi-alcoholo que tienen un peso molecular medio comprendido entre aproximadamente 400 y aproximadamente 2000, empleados como estabilizadores de celda en esta invención, son compuestos nuevos por sí mismos. Los fluidos de siloxano preferidos son aquellos que tienen un intervalo de pesos moleculares medios de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000, especialmente los (3-(2-cianoetoxi)propilmetilsiloxi-dimetilsiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilo.

Los fluidos de siloxano de la presente invención se pueden producir por cualquier número de métodos usuales bien conocidos en la técnica, como se muestra, por ejemplo, por la patente de los EE.UU. nº 2.872.435 y la solicitud de patente de los EE.UU. S.N. 279.883, presentada el 11 de agosto de 1972. Preferiblemente, los fluidos de siloxano que contienen radicales cianocalcoxi-alcoholo (Si-R'OR''CN) no hidrolizables se preparan por adición, catalizada con platino, de un éter olefínico sustituido con ciano, por ejemplo éter alil-beta-cianoetílico, al hidrosiloxano correspondiente, a temperaturas de en general aproximadamente 80°C a 90°C. Tales catalizadores de platino y derivados de platino son bien conocidos en la técnica; el ácido cloroplatínico es particularmente eficaz. El catalizador de platino se emplea convenientemente como solución, por ejemplo en tetrahidrofurano, etanol, butanol o disol-

422477



ventes mixtos tales como etanol-éter dimetílico de etilen
glicol. La concentración generalmente preferida de platino
en el catalizador, basada en los pesos totales de siloxa-
no y derivados olefínicos, es aproximadamente 5 a 100 par-
tes por millón, aunque se pueden usar concentraciones mayo-
res y menores. En general, al efectuar el procedimiento,
se prefiere mezclar todos los ingredientes, excepto el ca-
talizador de platino, a aproximadamente 25°C, y dejar que
la mezcla se caliente hasta aproximadamente 80°C con ca-
lentamiento exterior, y añadir a esta temperatura el ca-
talizador de platino. Se observa usualmente una reacción
exotérmica. El intervalo de temperatura preferido para el
procedimiento de adición catalizado por platino es gene-
ralmente de aproximadamente 60°C a 140°C. Se pueden usar
menores temperaturas, pero los tiempos de reacción son
más lentos. También se pueden usar mayores temperaturas,
por ejemplo hasta 200°C, pero no ofrecen ventaja aparente.
La elección de disolvente, si se usa, se debe adaptar, des-
de luego, al intervalo de temperatura preferido. La eli-
minación o neutralización del catalizador de platino (por
ejemplo ácido cloroplatínico) es deseable para la estabi-
lidad del producto a largo plazo. Usualmente se añade bi-
carbonato sódico a la mezcla de reacción para efectuar la
neutralización, y se filtra la suspensión resultante. Des-
de luego, se prefiere usar un exceso estequiométrico del

15.2.74
C.M.H.

422477



éter olefínico sustituido con ciano, para asegurar la reac
ción completa de todos los enlaces silicio-hidrógeno. Al-
ternativamente, los fluidos de siloxano que contienen ta-
les radicales cianoalcoxi-alcoholo no hidrolizables se
5 pueden preparar también por equilibración de siloxanos co
rrespondientes, por ejemplo hexametildisiloxano, dimetil-
siloxanos cíclicos y 3-(2-cianoetoxi)-propilmetilsiloxano
tetracíclico, usando un ácido o base como catalizador. Por
ejemplo, se pueden preparar por equilibración usando cata
10 lizadores ácidos tales como ácido trifluorometilsulfónico
anhidro, ácido sulfúrico y similares, en concentraciones
de aproximadamente 0,1 a 2,0 por ciento en peso. La equi-
libración se efectúa generalmente a temperaturas de apro-
ximadamente 25°C a 50°C, con agitación enérgica, al menos
15 hasta que la mezcla se haya hecho homogénea. Dichos flui-
dos de siloxano se pueden preparar también por equilibra-
ción usando una base como catalizador, por ejemplo silano
lato potásico, hidróxido de cesio y silanolato de tetrame
til-amonio. Tales catalizadores se emplean normalmente en
20 concentraciones de 30-200 ppm, como equivalente de potasio.
La temperatura de equilibración depende del catalizador em
pleado. Por ejemplo, con silanolato de tetrametil-amonio
es suficiente una temperatura de aproximadamente 75°C a
100°C, de preferencia aproximadamente 85°C a 90°C, mien-
25 tras que los otros catalizadores alcalinos requieren usual

42247



mente una temperatura de al menos aproximadamente 150°C. En general, el tiempo de equilibración es menos que cinco horas.

Los fluidos de siloxano que contienen radicales cianoalcoxi-alcohilo (SiOR'OR''CN) hidrolizables se pueden preparar por adición catalizada de éteres terminados en hidroxilo y sustituidos con ciano, de fórmula HOR'OR''CN, por ejemplo $\text{HOC}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_4\text{CN}$, a los correspondientes hidrosiloxanos. Dicho procedimiento del tipo de adición es usual, y puede ser promovido por una variedad de catalizadores tales como derivados orgánicos de estaño, platino y otros metales de transición. Se prefieren los derivados orgánicos de estaño tales como carboxilatos de estaño, por ejemplo octoato estannoso, oleato estannoso, laurato estannoso, dilaurato de dibutil-estaño y similares. Los catalizadores se usan generalmente en cantidades de aproximadamente 0,1 a 5, usualmente no más de aproximadamente 2, por ciento en peso, basado en el peso total de los reaccionantes. La temperatura de reacción está generalmente comprendida entre aproximadamente 60°C y 150°C (usualmente 80°C a 120°C). Tales fluidos de siloxano se pueden preparar también, si se desea, haciendo reaccionar los éteres terminados en hidroxilo, sustituidos con ciano, con los correspondientes siloxanos sustituidos con alcoxi, en presencia de un catalizador tal como ácido trifluoroa-



4227

cético y similares. Desde luego, se prefiere usar un exceso estequiométrico de éteres terminados en ciano-hidroxi-
lo, para asegurar la reacción completa de todos los enlaces silicio-hidrógeno.

5

Los materiales de partida para los anteriores procedimientos, así como los métodos para prepararlos, son, desde luego, bien conocidos en la técnica. Se ha de entender, desde luego, que aunque los fluidos de siloxano usados en la invención pueden ser compuestos químicos individuales, son usualmente mezclas de diversas especies de siloxano individuales, debido al menos en parte al hecho de que los materiales de partida usados para producir los fluidos de siloxano son usualmente mezclas ellos mismos.

10

Así, se ha de entender también que la anterior fórmula que representa a los fluidos de siloxano tal como se usan aquí abarca también la posibilidad de la presencia de pequeñas cantidades de otras unidades siloxi, tales como grupos metil-(hidrógeno)-siloxi, en los polímeros de siloxano, debido a una reacción incompleta o a la naturaleza de los materiales de partida usados para producir los siloxanos. Además, los fluidos de siloxano aquí empleados no necesitan ser fraccionados, tal como por destilación, sino que pueden ser rociados (es decir, arrastrados de ligeros) o no rociados.

15

20

25

La cantidad de siloxano activo modificado con



5 cianoalcoxi-alcoholo empleada como estabilizador de espuma puede caer dentro del intervalo de aproximadamente 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 emplean en cantidades comprendidas entre aproximadamente 0,08 y 0,6 partes en peso por 100 partes en peso de los materiales de partida de poliol orgánico.

10 Los reaccionantes polihidroxílicos (polioles orgánicos) empleados en la invención como materiales de partida para preparar las espumas de poliuretano pueden ser cualquier poliéter-triol que contenga al menos 40 por ciento en moles de grupos hidroxilo primario, y que tenga un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 8.000. A la inversa, dichos poliéter-trioles no pueden con-
15 tener más del 60 por ciento en moles de grupos hidroxilo secundario. Preferiblemente, dichos poliéter-trioles contienen aproximadamente 60 a 90 por ciento en moles de grupos hidroxilo primario, y tienen un peso molecular de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000.
20

Los poliéter-trioles preferidos de la invención son polialcoholeneter-trioles obtenidos por adición química de óxidos de alcoholeno a materiales que contienen trihidroxilo orgánico tales como glicerina, 1,2,6-hexanotriol,
25 1,1-trimetiloleetano, 1,1,1-trimetilolpropano, 3-(2-hidrox-

4224



5 etoxi)-1,2-propanodiol, 3-(2-hidroxi-propoxi)-1,2-propano-
diol, 2,4-dimetil-2-(2-hidroxi-etoxi)metilpentanodiol-1,5,
1,1,1-tris[(2-hidroxi-etoxi)metil]etano, 1,1,1-tris[(2-
-hidroxipropoxi)metil]-propano, y similares, así como mez
clas de ellos.

10 Alternativamente, los materiales de partida de
poliol orgánico de esta invención pueden ser mezclas con-
sistentes esencialmente en dichos poliéter-trioles antes
definidos y otros poliéter-poliololes que tengan una media
de al menos dos grupos hidroxilo, ascendiendo dichos po-
15 liéter-trioles antes definidos a al menos 40, preferic-
mente al menos 50, por ciento en peso del contenido total
de poliololes en las mezclas. Son ilustrativos de tales po-
liéteres los trioles fuera del ámbito antes definido, dio-
les, tetrales y poliols polímeros, y similares, así co-
mo mezclas de ellos.

20 Entre los ejemplos de tales poliéter-poliololes
que se pueden mezclar con los poliéter-trioles antes defi-
nidos se incluyen aquellos aductos de óxido de alcoholeno
a poliols tales como dietilglicol, dipropilenglicol, pen-
taeritrita, sorbita, sacarosa, lactosa, alfa-metilglucó-
25 sido, alfa-hidroxi-alcoholglucósido, resinas de novolaca,
agua, etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol,
1,2-butilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pen-
tanodiol, 1,2-hexanoglicol, 1,10-decanodiol, 1,2-ciclohe-

422.17 27



xanodiol, 2-buten-1,4-diol, 3-ciclohexen-1,1-dimetanol, 4-metil-3-ciclohexen-1,1-dimetanol, 3-metilen-1,5-pentanodiol, (3-hidroxietoxi)-1-propanol, 4-(2-hidroxietoxi)-1-butanol, 5-(2-hidroxiopropoxi)-2-octanol, 3-aliloxi-
5 -1,5-pentanodiol, 2-aliloximetil-2-metil-1,3-propanodiol, [4,4-pentiloximetil]-1,3-propano-diol, 3-(o-propenil-fenoxi)1,2-propanodiol, 2,2-diisopropilidén-bis(p-fenilenoxi)-di-etanol, y similares, ó ácido fosfórico, ácido benceno-fosfórico, ácidos polifosfóricos tales como ácido tripoli-
10 fosfórico, y ácido tetrapolifosfórico, y similares, así como mezclas de ellos.

Otro tipo de poliéter-poliol que se puede mezclar con los poliéter-trioles antes definidos y usar como materiales de partida de la invención son composiciones de
15 polímero de injerto/poliéter obtenidas polimerizando monómeros etilénicamente insaturados en un poliéter, como se describe en la patente británica nº 1.063.222 y la patente de los EE.UU. nº 3.383.351, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia a las mismas. Monómeros adecuados para producir tales composiciones incluyen, por
20 ejemplo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, estireno, butadieno, cloruro de vinilideno, y similares. Poliéteres adecuados para producir tales composiciones incluyen, por ejemplo, aquellos poliéteres antes descritos. Estas composiciones de polímero de injerto/poliéter pueden contener
25

42211



de aproximadamente 1 a aproximadamente 70 por ciento en peso, de preferencia aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 por ciento en peso, del monómero polimerizado en el poliéter. Tales composiciones se preparan convenientemente polimerizando los monómeros en el poliéter elegido, a una temperatura de 40°C a 150°C, en presencia de un catalizador de polimerización de radicales libres, tales como peróxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos y compuestos azo, según se describe más completamente en las patentes antes referenciadas. Las composiciones resultantes pueden contener una pequeña cantidad de poliéter sin reaccionar, monómero y polímero libre, así como el complejo de polímero de injerto/poliéter. Se prefieren especialmente los polímeros de injerto/poliéteres obtenidos a partir de acrilonitrilo y poliéter-trioles.

Los óxidos de alcoholeno empleados para producir los poliéteres preferidos antes descritos tienen normalmente de 2 a 4 átomos de carbono, inclusive, mientras que se prefieren específicamente el óxido de propileno y mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno.

El poliol o polioles orgánicos exactos empleados como materias de partida de la invención depende simplemente del uso final de la espuma de poliéter-uretano de



alta resiliencia. Por ejemplo, el empleo de poliéter-trioles que tienen al menos 40 por ciento en moles de grupos hidroxilo primario y pesos moleculares de 2.000 a 8.000, preferiblemente de 4.000 a 7.000 generalmente tiene índices de hidroxilo de 84 a 21, preferiblemente 42 a 28, y da espumas de poliéter primordialmente flexibles. Los poliéteres suplementarios que pueden tener cualquier proporción entre grupos hidroxilo primarios y secundarios, y que se pueden mezclar con los poliéter-trioles requeridos, se pueden usar para controlar el grado de blandura de la espuma, o variar las propiedades de la espuma para soportar cargas. Tales límites no están destinados a ser restrictivos, sino que son simplemente ilustrativos del gran número de combinaciones posibles de poliéter-trioles y otros poliéteres que se pueden emplear.

El índice de hidroxilo se define como el número de miligramos de hidróxido potásico requerido para la neutralización completa del producto de hidrólisis del derivado totalmente acetilado preparado con 1 gramo de polioliol o mezclas de polioliol, con o sin otros aditivos de reticulación usados en la invención. El índice de hidroxilo se puede definir también por la ecuación:

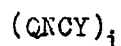
$$OH = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{p.m.}$$

donde OH = índice de hidroxilo del polioliol.

42247



En las formulaciones de espuma de la presente invención se puede emplear una variedad de isocianatos orgánicos para reacción con los materiales de partida de polioliol orgánico antes descritos, para proporcionar espumas de poliéter-uretano de alta resiliencia. Los isocianatos preferidos son poliisocianatos y poliisotiocianatos de fórmula general:



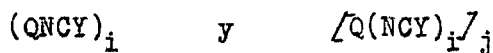
donde Y es oxígeno o azufre, i es un entero de dos o más, y Q es un radical orgánico que tiene la valencia de i. Por ejemplo, Q puede ser un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido, tal como alcohileno y arileno, que tiene uno o más enlaces aril-NCY, y/o uno o más enlaces alcohil-NCY. Q puede incluir también radicales tales como -QZQ-, donde Q es un grupo alcohileno 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 el hexametil-diisocianato, 1,8-diisocianato-p-metano, xililen-diisocianato, (OCNCH₂CH₂CH₂OCH₂)₂O, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, fenilen-diisocianatos, toli len-diisocianatos, clorofenilen-diisocianatos, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato e isopropilbenceno-alfa-4-diisocianatos.

Además se incluyen entre los isocianatos útiles

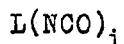
4224



en la invención los dímeros y trímeros de isocianatos y diisocianatos y diisocianatos polímeros tales como los que tienen la fórmula general:



5 donde i y j son enteros de dos o más, y/o (como componentes adicionales en las mezclas de reacción) compuestos de fórmula general:



10 donde i es uno o más, y L es un átomo o radical monofuncional o polifuncional. Ejemplos de este tipo incluyen el diisocianato etilfosfónico, $C_2H_5P(O)(NCO)_2$; diisocianato fenilfosfónico, $C_6H_5P(O)(NCO)_2$; 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, tal como isocianato de tributilestaño.

15 Más específicamente, el componente de poliisocianato empleado en las espumas de poliuretano de la invención comprende también los siguientes compuestos específicos, así como mezclas de dos o más de ellos: 2,4-tolilendiiisocianato, 2,6-tolilendiiisocianato, tolilendiiisocianato crudo, bis(4-isocianatofenil)metano, polimetileno-polifenilisocianatos que se producen por fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído, dianisidindiiisocianato, toluidindiiisocianato, xililendiiisociana-

422477



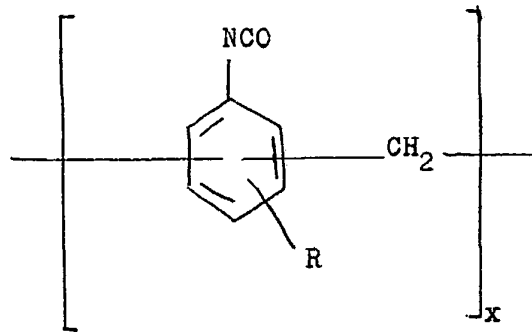
to, fumarato de bis(2-isocianatoetilo), carbonato de bis(2-isocianatoetilo), 1,6-hexametilen-diisocianato, 1,4-tetrametilen-diisocianato, 1,10-decametilen-diisocianato, cumen-2,4-diisocianato, 4-metoxi-1,3-fenilen-diisocianato, 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato, 4-bromo-1,3-fenilen-diisocianato, 4-etoxi-1,3-fenilen-diisocianato, éter 2,4'-diisocianato-difenílico, 5,6-dimetil-1,3-fenilen-diisocianato, 2,4-dimetil-1,3-feniléndiisocianato, éter 4,4'-diisocianatodifenílico, bis-5,6-(2-isocianatoetil)biciclo[2,2,1]hept-2-eno, bencidin-diisocianato, 4,6-dimetil-1,3-fenilen-diisocianato, 9,10-antraceno-diisocianato, 4,4'-diisocianatodibencilo, 3,3-dimetil-4,4'-diisocianato difenilmetano, 2,6-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 2,4-diisocianatoestilbeno, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 1,4-antraceni-diisocianato, 2,5-fluoreni-diisocianato, 1,8-naftaleni-diisocianato, 2,6-diisocianatobenzofurano, 2,4,6-toluen-triisocianato, y otros muchos poliisocianatos orgánicos que se conocen en la técnica, tales como los que están descritos en un artículo de Siefken, Ann., 565, 75 (1949). En general, se prefieren los poliisocianatos aromáticos.

Son componentes de isocianato particularmente útiles, de formulaciones de curado en frío de alta resistencia, dentro del ámbito de la presente invención, las combinaciones de tolilén-diisocianatos isómeros e isocia-

27 FEB 1974

atos polímeros que tienen unidades de fórmula:

5



10

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

15

La cantidad de poliisocianato empleado variará ligeramente dependiendo de la naturaleza del poliuretano que se esté preparando. En general, los poliisocianatos se emplean en formulaciones de espuma de la invención en cantidades que proporcionen de 80 a 150 por ciento, preferiblemente de 90 a 110 por ciento, de la cantidad estequiométrica de los grupos isocianato requeridos para reaccionar con todos los grupos hidroxilo de los materiales de partida de poliol orgánico, y con cualquier agua presente como agente de soplado. Más preferiblemente se emplea una ligera cantidad de grupos isocianato en exceso

20

25

15.2.74
C.M.H.



Los agentes de soplado empleados en la invención incluyen cloruro de metileno, agua, gases licuados que tienen puntos de ebullición por debajo de 27°C y por encima de -51°C, o bien otros gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono, metano, helio y argon. Entre los gases licuados adecuados se incluyen los fluorohidrocarburos alifáticos saturados que se evaporan a o por debajo de la temperatura de la masa en expansión. Tales gases están al menos parcialmente fluorados, y también pueden estar halogenados de otra forma. Agentes de soplado fluorocarbonados adecuados para su uso en la expansión de formulaciones de la invención se incluyen el tricloromonofluorometano, diclorodifluorometano, diclorofluorometano, 1,1,1-cloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoro-2,2-dicloroetano y 1,1,1-trifluoro-2-cloro-2-fluoro-3,3-difluoro-4,4,4-trifluorobutano. La cantidad de agente de soplado usada variará con la densidad que se desee en el producto de espuma. Usualmente se prefieren de 2 a 20 partes en peso del agente de soplado por 100 partes en peso de los materiales de partida de polirol orgánico.

Los catalizadores empleados en la invención incluyen cualquiera de los catalizadores usados para producir espuma de poliuretano flexible usual. Son catalizadores ilustrativos los catalizadores de amina usuales, tales como N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, hexadecil-di

422



metilamina, trimetilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-bu-
tanodiamina, N,N-dimetil-etanolamina, éter bis(2-dimetil-
aminoetílico), N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 4,4'-
metilen-bis(2-cloroanilina), dimetilbencilamina, N-coco-
5 morfolina, trietilen-diamina, (1,4-diazobicilo-(2,2,2)-
-octano), las sales de formiato de trietilen-diamina,
otras sales de trietilen-diamina, y aductos de oxialcohile
no de grupos amino primarios y secundarios, y similares.
Si se desea, se pueden usar catalizadores organometálicos
10 usuales para suplementar a los catalizadores de amina.
Son ilustrativos de tales catalizadores metálicos las sa-
les de estaño de diversos ácidos carboxílicos, por ejemplo
octoato estannoso, dilaurato de dibutilo-estaño, acetilace-
tonatos de níquel, y similares. Generalmente, la canti-
15 dad total de catalizador empleada en las mezclas estará
comprendida entre 0,1 y 2 por ciento en peso, basado en
el peso total de los materiales de partida de polioi or-
gánico.

No son estrechamente críticas las cantidades re-
20 lativas de los diversos componentes que se hacen reaccio-
nar según el procedimiento antes descrito para producir
espumas de poliéter-uretano de alta resiliencia según la
invención. El poliéter y el poliisocianato están presen-
tes en las formulaciones de espuma usadas para producir
25 tales espumas, es decir, una cantidad principal. Las can-

422617



5 tidades relativas de esos dos componentes es la cantidad
requerida para producir la estructura de uretano de la es-
puma, y tales cantidades relativas son bien conocidas en
la técnica. El agente de soplado, catalizador y siloxanos
están presentes, cada uno, en una pequeña cantidad neces-
aria para conseguir la función del componente. Así, el agen-
te de soplado está presente en una pequeña cantidad sufi-
ciente para expandir la mezcla de reacción, el cataliza-
dor está presente en una cantidad catalítica (es decir,
10 una cantidad suficiente para catalizar la reacción para
producir el uretano a una velocidad razonable), y los flui-
dos de siloxano están presentes en una cantidad estabili-
zadora de espuma (es decir, una cantidad suficiente para
estabilizar la espuma contra huecos y encogimiento). Las
15 cantidades preferidas de estos diversos componentes se dan
más arriba.

 Las espumas de uretano de curado en frío, de al-
ta resiliencia, producidas según la invención, se pueden
usar para los mismos fines que las correspondientes espu-
mas de poliéter-uretano de curado en caliente usuales,
20 por ejemplo pueden ser usadas en cualquier lugar en que se
desea almohadillado, por ejemplo en muebles; en sistemas
de transporte, automóviles, aviones, etc; en alfombras;
en el embalado de objetos delicados; y similares.

25 Otros ingredientes adicionales se pueden emplear



en cantidades secundarias para producir las espumas de poliéter-uretano de alta resiliencia según el procedimiento de la invención, si se desea, para fines específicos. Así, se pueden emplear inhibidores (por ejemplo ácido d-tartárico y terc-butil-pirocatequina, "Ionol") para reducir cualquier tendencia de la espuma a la inestabilidad hidrolítica o de oxidación. Se pueden usar retardadores de llama (por ejemplo fosfato de tris(2-cloroetilo)). Si se desea, con los siloxanos empleados en la presente invención se pueden mezclar aceites de dihidrocarburo silicona, por ejemplo dimetilsiloxanos, los copolímeros de bloque de siloxano-oxialcoholeno descritos en la solicitud de patente de los EE.UU. nº 84.181, presentada el 26 de octubre de 1970, los siloxanos modificados con aralcoholo descritos en la solicitud de patente de los EE.UU. nº 305.713, presentada el 13 de noviembre de 1972, y los fluidos de siloxano modificados con cianoalcoholo descritos en la solicitud de patente española Nº 422.476 de la firma solicitante presentada el 21 de Enero de 1974. Aunque tales mezclas no son requeridas, pueden ampliar la utilidad de los fluidos de siloxano empleados aquí, por aumento de la adaptabilidad del fluido de siloxano a una variedad de formulaciones de espuma. Desde luego, se puede usar cualquier disolvente orgánico de los catalizadores de amina, por ejemplo polioles tales como hexilenglicol (es decir, 2-me



til-2,4-pentadienol), dipropilenglicol, y similares, que no afecte adversamente de forma sustancial al funcionamiento del procedimiento o a los reaccionantes. Son ejemplos de otros aditivos que se pueden emplear los reticuladores tales como glicerina, trietanolamina y sus aductos de oxialcoholeno, y agentes contra el amarilleamiento.

Una característica adicional de la presente invención son las nuevas composiciones adecuadas para uso en la producción de la espuma de poliéter-uretano de alta resiliencia. Por ejemplo, puede ser deseable, en particular a escala comercial, emplear el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo en forma diluída, es decir, en forma de una mezcla previa de fluido de siloxano-solución de disolvente o una mezcla previa de fluido de siloxano-disolvente-solución de catalizador. Tales mezclas previas de solución pueden ayudar a servir para eliminar cualquier problema de mezcla, dosificación o sedimentación. Además, se pueden necesitar menos corrientes de ingredientes en el cabezal de mezcla del aparato de operación. Es de considerable importancia el que el formulador tenga la flexibilidad para elegir el disolvente concreto que mejor se adapte al sistema y minimice o elimine cualquier pérdida de propiedades de la espuma. También se pueden usar mezclas previas de fluido de siloxano-disolvente-catalizador, ya que el disolvente elegido puede ser uno que de-



sempeñe el doble papel de disolvente de los catalizadores así como del fluido de siloxano. Esta opción de formular una mezcla previa simplifica la operación de expansión y perfecciona la precisión de dosificar los ingredientes.

5 Aunque se puede emplear cualquier disolvente orgánico adecuado, tal como hidrocarburo, halohidrocarburos, compuestos hidroxílicos orgánicos, ftalatos de alcoholilo y similares, preferiblemente, cuando se emplee, el disolvente elegido debe ser uno en el que sea sustancialmente solubles el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholilo, Por ejemplo, se prefiere que al menos cinco partes en peso del aceite de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholilo sean solubles en 95 partes en peso de disolvente. Más preferiblemente, el mínimo tanto por ciento de fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholilo en las soluciones de fluido de siloxano-disolvente o fluido de siloxano-disolvente-catalizador debe estar comprendido entre al menos diez y al menos aproximadamente 30 por ciento en peso. Desde luego, se entiende que no se necesita emplear tales disolventes, y que el máximo tanto por ciento de fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholilo en dichas soluciones en disolvente no es crítico. Además, cuando se empleen, tales soluciones en disolvente deben estar correlacionadas, desde luego, con las cantidades de fluido activo de siloxano modificado con cianoal-

10

15

20

25

4229.7

27



coxi-alcohilo que se pueden emplear por cien partes en pe
so del material de partida de poliol orgánico, como se ha
esquemmatizado antes. También se debe hacer la misma corre
lación respecto al catalizador cuando se emplee una solu
5 ción de fluido de siloxano-disolvente-catalizador. Prefe
riblemente, el disolvente del fluido de siloxano modifica
do con cianocalcoxi-alcohilo es un compuesto hidroxílico
orgánico tal como compuestos de éter orgánico terminados
en hidroxilo. Más preferiblemente son poliéter trioles,
10 dioles y mono-cles, tales como los aductos de óxido de
etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, con inicia
dores tales como glicerina, agua, trimetilolpropano, 1,2,6-
hexanotriol, etilenglicol, butanol, nonilfenol y simila
res. Desde luego, las unidades de oxialcoholeno de tales
15 aductos pueden ser de diferentes tipos, por ejemplo gru
pos oxipropileno y oxietileno, y pueden estar distribuídas
al azar o en bloques. Los disolventes más preferidos son
los poliéter-trioles que tienen total o predominantemente
unidades oxipropileno en la porción de oxialcoholeno, y
20 que tienen pesos moleculares comprendidos entre aproxima
damente 2.000 y 6.000, en la medida en que puedan ser los
mismos que o similares a los trioles primarios empleados
como material de partida de poliol orgánico en la formula
ción de espuma. Además, este descubrimiento relativo a la
25 solubilidad de los fluidos de siloxano modificado con cia

422

27



noalcoxi-alcoholo de la invención pueden ser regulados y controlados. Por razones de estabilidad se prefiere usar fluidos de siloxano que contienen radicales cianoalcoxi-alcoholo (Si-R'OR''CN) no hidrolizables en dichas soluciones de disolvente.

5

Según la invención, las espumas de poliéter-uretano de curado en frío se pueden producir por cualquier técnica adecuada. El procedimiento preferido es una técnica en una etapa o en un paso, donde todos los reaccionantes se hacen reaccionar simultáneamente con la operación de expansión. Un segundo procedimiento general se llama el procedimiento del prepolímero, con el que se forma un prepolímero haciendo reaccionar el material de partida de poliéter con un pequeño exceso del isocianato, y expandiendo luego el prepolímero por reacción con agua e un agente de soplado inerte. Otro método que se puede usar es la técnica del cuasi-prepolímero, que implica hacer reaccionar un gran exceso del isocianato con el material de partida de poliéter, y expandir luego subsiguientemente este producto con poliéter adicional, en presencia de un agente de soplado. Desde luego, se entiende que los ingredientes de la formulación formadora de espuma pueden ser mezclados de cualquier manera adecuada antes de comenzar la reacción de curado. A veces se prefiere emplear diversas mezclas previas, tales como una mezcla pre

10

15

20

25

15.2.74
C.M.H.



via del 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 del poliisocianato y fluido de siloxano; una solución de fluido de siloxano-disolvente-catalizador como se ha esquematizado antes; y similares. Debido a la naturaleza muy exotérmica de la reacción, se producen rápidamente espumas de uretano de alta resiliencia sin necesidad de calor exterior, mezclando los reaccionantes a temperaturas ambiente y vertiendo la mezcla de reacción en expansión en un molde adecuado, y dejando que la espuma se cure por sí misma. Desde luego, si se desea, la reacción global se puede acelerar aún más por precalentamiento del molde y/o empleo de métodos de curado posterior a alta temperatura usuales. Dentro de un periodo de tiempo más corto, el procedimiento de curado en frío, con o sin curado posterior, consigue simultáneamente un mayor grado de curado en toda la espuma, y un tiempo más corto de desmoldeo y hasta ausencia de pegajosidad, en comparación con lo que se consigue generalmente con procedimientos usuales de curado en caliente. Por ejemplo, las espumas de curado en frío pueden ser retiradas del molde mucho antes sin daño sustancial a la superficie, en comparación con las espumas usuales de curado en caliente. Desde luego, se ha de entender que las espumas de poliéter-uretano

422417



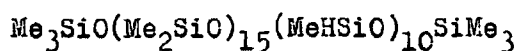
de alta resiliencia de la presente invención también pueden ser preparadas en forma de plancha, si se desea.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, y no han de ser considerados como limitativos.

5 Se ha de entender que "Me" representa una radical metilo, "Conc." representa concentración, "p.c.p." se refiere a partes de solución de siloxano-disolvente por cien partes de material de partida de poliols orgánico, a no ser que se designe otra cosa, "Índice 100" indica que el número
10 de moles de grupos NCO es igual a los moles totales de grupos hidroxilo en la formulación de espuma, "ppm" representa partes por millón de partes, y que todas las partes, tantos por ciento y proporciones mencionadas aquí y en las reivindicaciones adjuntas son en peso, a no ser
15 que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

En un matraz provisto de un termómetro, agitador mecánico, condensador y soplado de nitrógeno se cargaron aproximadamente 43,8 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tenía la fórmula media:

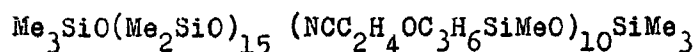


20 y aproximadamente 31,2 gramos de éter alil-beta-cianoetilico. Se calentó rápidamente la mezcla hasta aproximadamente 85°C con agitación constante. A esa temperatura se
25 añadieron 25 ppm de platino como ácido cloroplatínico, y

422477



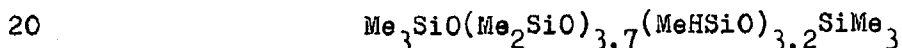
se notó una reacción exotérmica. La reacción fué manteni-
 da a aproximadamente 85°C a 110°C hasta completarse la
 reacción, lo que estuvo indicado por un contenido negati-
 vo de SiH por la técnica del tubo de fermentación, que
 5 implica el uso de una solución acuosa de hidróxido potá-
 sico y etanol. Luego se enfrió la mezcla de reacción has-
 ta aproximadamente temperatura ambiente; se neutralizó con
 bicarbonato sódico y se filtró. Se obtuvo un producto de
 fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cian-
 10 noalcoxi-alcoholo, que tenía la fórmula media:



Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecu-
 lar medio de aproximadamente 2980 y una viscosidad de apro-
 ximadamente 116,6 centistokes a 25°C, y se denomina en lo
 15 sucesivo Siloxano A.

EJEMPLO 2

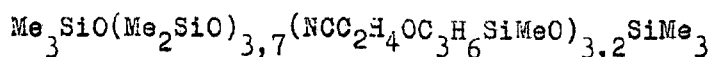
Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que se usaron
 aproximadamente 44,6 gramos de un fluido de hidrosiloxano
 que tenía la fórmula media:



aproximadamente 30,4 gramos de éter alil-beta-cianoetílico,
 aproximadamente 50 ppm de platino como ácido cloroplatíni-
 co, y una gota de ácido acético. Se obtuvo un producto de
 fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cian-
 25 noalcoxi-alcoholo, que tenía la fórmula media:

2217

27



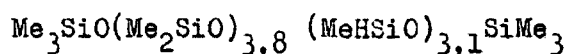
Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 987 y una viscosidad de aproximadamente 35,1 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano B.

5

EJEMPLO 3

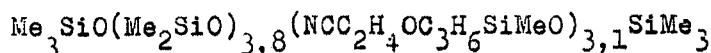
Se repitió el Ejemplo 2, salvo en que se usaron aproximadamente 45,4 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:

10



y aproximadamente 29,6 gramos del éter alil-beta-cianoetílico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media:

15



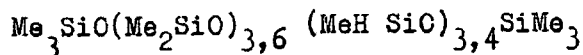
Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 967 y una viscosidad de aproximadamente 29,3, y se denomina en lo sucesivo Siloxano C.

20

EJEMPLO 4

Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que se usaron aproximadamente 43,8 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tenía la fórmula media:

25

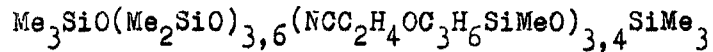


aproximadamente 31,2 gramos del éter alil-beta-cianoetí-

4224 /



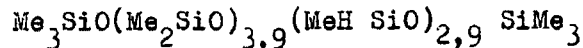
lico, y 50 ppm de platino como ácido cloroplatínico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de cianoalcoxi-alcohol-siloxano que tenía la fórmula media:



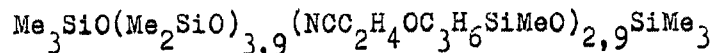
5 Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 998, una viscosidad de aproximadamente 31,1 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano D.

EJEMPLO 5

10 Se repitió el Ejemplo 2, salvo en que se usaron aproximadamente 46,5 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



15 y aproximadamente 28,5 gramos del éter alil-beta-cianoetilico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de cianoalcoxi-alcohol-siloxano que tenía la fórmula media:



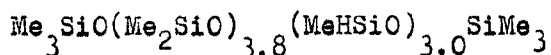
20 Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 945, una viscosidad de aproximadamente 27,6 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano E.

EJEMPLO 6

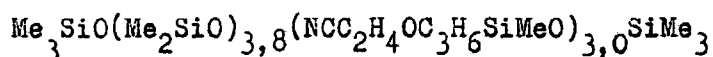
25 Se repitió el Ejemplo 2, salvo en que se usaron aproximadamente 45,7 gramos de un fluido de hidrosiloxa-



no que tiene la fórmula media:



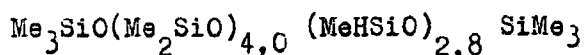
aproximadamente 29,3 gramos del éter alil-beta-cianoetílico, y 25 ppm de platino como ácido cloroplatínico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de cianoalcoxi-alcohol-siloxano, que tenía la fórmula media:



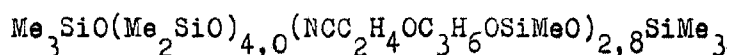
Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 960, una viscosidad de aproximadamente 29,3 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano F.

EJEMPLO 7

Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que se usaron aproximadamente 31,3 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



aproximadamente 15,37 gramos del éter alil-beta-cianoetílico y 10 ppm de platino como ácido cloroplatínico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcohol, que tenía la fórmula media:



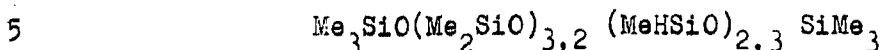
Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 935, y se denomina en lo sucesivo Siloxano G.



42257

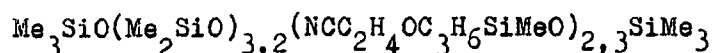
EJEMPLO 8

Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que se usaron aproximadamente 47,2 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



aproximadamente 27,8 gramos del éter alil-beta-cianoetílico, y aproximadamente 30 cc de xileno como disolvente. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media:

10

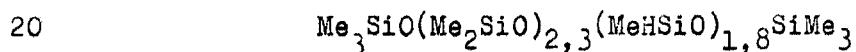


Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 781, una viscosidad de aproximadamente 19,1 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano H.

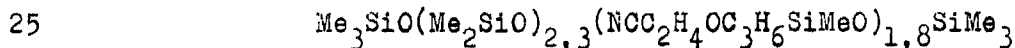
15

EJEMPLO 9

Se repitió el Ejemplo 6, salvo en que se usaron aproximadamente 49 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



y aproximadamente 26 gramos del éter alil-beta-cianoetílico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media:



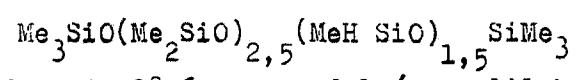


42241

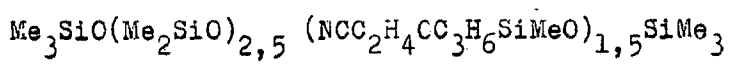
Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 631, una viscosidad de aproximadamente 13,4 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano I.

5 EJEMPLO 10

Se repitió el Ejemplo 6, salvo en que se usaron aproximadamente 61,4 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



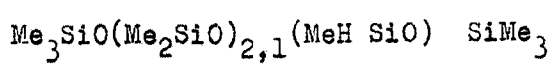
10 y aproximadamente 28,6 gramos del éter alil-beta-cianoetilico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media:



15 Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 604, una viscosidad de aproximadamente 11,6 centistokes a 25°C, y se denomina en lo sucesivo Siloxano J.

EJEMPLO 11

20 Se repitió el Ejemplo 2, salvo en que se usaron aproximadamente 54,5 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:

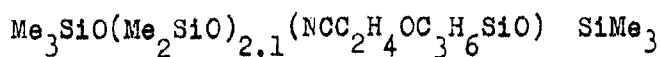


25 aproximadamente 20,5 gramos del éter alil-beta-cianoetilico y aproximadamente 30 ppm de platino como ácido cloro-

4223.1



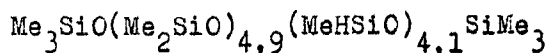
platínico. Se obtuvo un producto de fluido de siloxano mo-
dificado con cianoalcoxi-alcoholo que tenía la fórmula me-
dia:



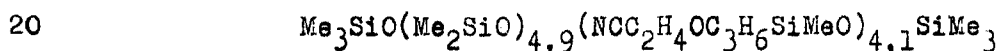
5 Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso mole-
cular medio de aproximadamente 488, una viscosidad de apro-
ximadamente 7,1 centistokes a 25°C, y se denomina en lo
sucesivo Siloxano K.

EJEMPLO 12

10 Se repitió el Ejemplo 2, salvo en que se usaron
aproximadamente 45,4 gramos de un fluido de hidrosiloxano
que tiene la fórmula media:



15 aproximadamente 29,6 gramos del éter alil-beta-cianoetili-
co, aproximadamente 75 gramos de tolueno como disolvente,
y aproximadamente 20 ppm de platino como ácido cloropla-
tínico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparen-
te de cianoalcoxi-alcohol siloxano que tiene la fórmula
media:



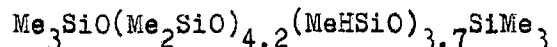
Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso mole-
cular medio de aproximadamente 1235, y se denomina en lo
sucesivo Siloxano L.

EJEMPLO 13

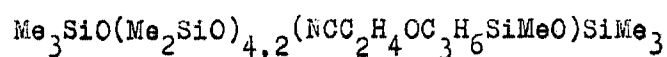
25 Se repitió el Ejemplo 12, salvo en que se usaron



aproximadamente 45,9 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



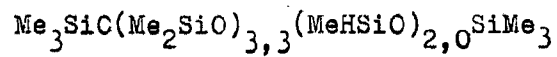
5 y aproximadamente 29,6 gramos del éter alil-beta-cianoetílico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo que tiene la fórmula media:



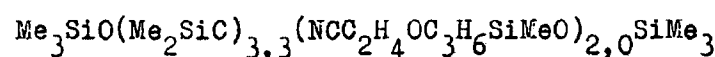
10 Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 1115, y se denomina en lo sucesivo Siloxano M.

EJEMPLO 14

15 Se repitió el Ejemplo 1, salvo en que se usaron aproximadamente 49,8 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



20 aproximadamente 25,2 gramos del éter alil-beta-cianoetílico y aproximadamente 75 gramos de tolueno como disolvente. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media:

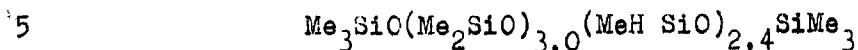


25 Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 748, y se denomina en lo sucesivo Siloxano N.

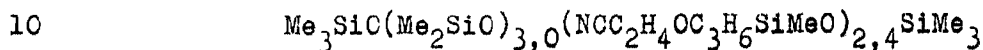


EJEMPLO 15

Se repitió el Ejemplo 14, salvo en que se usaron aproximadamente 47 gramos de un fluido de hidrosiloxano que tiene la fórmula media:



y aproximadamente 28 gramos del éter alil-beta-cianoetílico. Se obtuvo un producto de fluido ámbar transparente de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, que tiene la fórmula media:



Dicho producto de fluido de siloxano tenía un peso molecular medio de aproximadamente 786, y se denomina en lo sucesivo Siloxano O.

15 En aras de la brevedad, se usan las anteriores designaciones dadas para los fluidos de siloxano, junto con las siguientes designaciones, para indicar los diversos ingredientes empleados en los ejemplos siguientes.

TABLA 1

<u>Designación</u>	<u>Composición</u>
20 <u>Poliolés orgánicos</u>	
El	Este es un poliéter-triol, peso mol. aproximadamente 6.000; índice de hidroxilo aproximadamente 27; que contiene aproximadamente 85% en moles de grupos hidroxilo primario, producido hacien-
25	

4237



- do reaccionar aproximadamente 89% de óxido de propileno y aproximadamente 11% de óxido de etileno con glicerina.
- 5 E2 Este es un poliéter-triol, peso mol. aproximadamente 5.000; índice de hidroxilo aproximadamente 34; que contiene aproximadamente 75% en moles de grupos hidroxilo primario, producido haciendo reaccionar aproximadamente 34% de óxido de propileno y aproximadamente 16% de óxido de etileno con glicerina.
- 10 E3 Este es un polímero de injerto/poliol; aproximadamente 80% en peso de poliol, 10% en peso de estireno y 10% en peso de acrilonitrilo; que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 28, producido polimerizando estireno y acrilonitrilo en E2.
- 20 Poliisocianatos Composición
- C1 Este es una mezcla de aproximadamente 80% en peso de 2,4-tolileno-diisocianato y aproximadamente 20% en peso de 2,6-toluen-diisocianato.
- 25 C2 Este es un polímero de polimetileno-po

422411



5 lifenilisocianato que contiene aproximadamente 2,6-2,9 moles de NCO por mol de polímero, y que tiene un contenido de isocianato de aproximadamente 31,4 por ciento.

C3 Esta es una composición de aproximadamente 80% en peso de C1 y aproximadamente 20% en peso de C2.

10 Catalizador Composición
A1 Esta es una composición consistente en aproximadamente 70% en peso de éter bis-(N,N-dimetilaminoetílico) y aproximadamente 30% en peso de dipropilenglicol como disolvente.

15 Disolvente de siloxano Composición
S1 Este es un poliéter-triol, peso mol. aproximadamente 3000, producido haciendo reaccionar óxido de propileno con glicerina, y con un índice de hidroxilo de aproximadamente 56.

20 EJEMPLO 16
Las formulaciones de espuma empleadas para producir las espumas en este ejemplo fueron idénticas, salvo por variaciones de la cantidad empleada de fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo. Todas las espumas



mas de poliéter-uretano de alta resiliencia fueron preparadas y evaluadas de la siguiente manera.

Una mezcla de poliéter-trioles E2 y E3 fué dispersada en un vaso de papel a aproximadamente 20 a 30°C.

5 Luego se añadieron el fluido de siloxano y catalizador de dilaurato de dibutilestano, mediante una jeringa de 5 cc, y se dispersaron con una espátula, seguido por una mezcla previa de agua, catalizador de Al, trietilendiamina sólida y catalizador de N-etil-morfolina, que también se dispersó en la mezcla sin usar deflector. Luego se puso la

10 mezcla bajo un mezclador de prensa taladradora, y se agitó durante aproximadamente 10 segundos a 2150 rpm, mientras se hacía girar el vaso para asegurar una mezcla apropiada. Sin parar la prensa taladradora se añadió rápidamente

15 poliisocianato C3, y se mezcló durante aproximadamente siete segundos. La mezcla de formación de espuma fué vertida luego rápidamente en una caja de tortas revestida de pergamino, de 203 x 203 x 152 mm, que estaba soportada por un molde de madera, y se dejó curar. El producto de espuma de uretano de poliéter de alta resiliencia

20 fué dejado reposar durante al menos dos minutos tras completarse la subida de la espuma, para evitar la desificación en el fondo del bollo de espuma. Luego se puso la espuma, estando aún en la caja de tortas, en un horno a

25 125°C durante aproximadamente diez minutos, para reducir



la pegajosidad y facilitar la separación del forro de papel del molde y el corte de las muestras de espuma. Se dejó reposar la espuma durante aproximadamente una hora antes de cortar, siendo entonces rebanada a 38 mm del fondo, con una sierra de banda.

5

Todas dichas formulaciones de espuma contenían 100 partes en peso de la mezcla de poliéter, del orden de aproximadamente 60 partes (150 gramos) de poliéter-triol E2, y 40 partes (100 gramos) de poliéter-triol E3; aproximadamente 2,6 partes en peso (6,5 gramos) de 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-etil-morfolina; aproximadamente 0,12 partes en peso (0,3 gramos) de catalizador de trietilén diamina sólido; aproximadamente 0,015 partes en peso (0,038 gramos) de catalizador de dilaurato de dibutilitaño, y aproximadamente 33,9 partes en peso (84,8 gramos) de poliisocianato C3 (Indice 100). El fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo se usó en forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente compuesta por aproximadamente 22 partes en peso de fluido de siloxano y 78 partes en peso de disolvente S1. Se varió la cantidad y el fluido de siloxano concretamente empleado, y las propiedades registradas de las diversas muestras de espuma se dan en la siguiente TABLA 2.

10

15

20

25



Todas las medidas de respirabilidad se registraron con un densómetro Gurley, que mide la porosidad o resistencia al aire de la espuma, según se indica por el tiempo en segundos para que un volumen dado de aire (300 cc de aire) pase a un área normalizada de espuma. El valor registrado es el valor medio de cinco de tales medidas, dado en segundos por 300 cc de aire desplazado.

TABLA 2

	<u>Espuma</u> <u>nº</u>	<u>Fluido de siloxano</u> <u>nº</u>	<u>Conc. de la solución de siloxano</u> <u>(pcp)</u>	<u>Respirabilidad de la</u> <u>espuma</u>
10	A	Control	nada	4,7
	1	A	0,2	9,0
	2	A	0,3	8,4
	3	A	0,35	-
15	4	A	0,75	37,6
	5	B	0,3	6,4
	6	B	0,75	6,5
	7	B	1,12	8,3
	8	C	0,3	4,6
20	9	C	0,75	5,7
	10	C	1,12	10
	11	D	0,3	5,5
	12	D	0,75	5,8
	13	D	1,12	8,3
25	14	E	0,3	4,6

422471



TABLA 2 (continuación)

	<u>Celdas/</u> <u>cm</u>	<u>Encogi-</u> <u>miento</u>	<u>Uniformidad de celda</u>
	6,3	Nada	Severos huecos-Irregular
5	11,8	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	11,4	Nada	Muy ligeros huecos-Irregular
	-	Ligero	Sin huecos-Uniforme
	13,4	Moderado	Sin huecos-Uniforme
	9,9	Nada	Huecos moderados-Irregular
10	10,2	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	11,0	Nada	Sin huecos-Uniforme
	10,2	Nada	Huecos moderados-Irregular
	10,2	Nada	Huecos moderados-Irregular
	11,0	Nada	Huecos moderados-Irregular
15	8,7	Nada	Severos huecos-Irregular
	9,5	Nada	Huecos moderados Irregular
	10,2	Nada	Muy ligeros huecos-Irregular
	9,5	Nada	Ligeros huecos-Irregular

20

42247



TABLA 2 (continuación)

Espuma	Fluido de siloxano nº	Conc. de la solución de siloxano (pcp)	Respirabilidad de la espuma	
	15	E	0,75	8,1
5	16	E	1,12	12,5
	17	F	0,3	4,5
	18	F	0,75	7,3
	19	F	1,12	11,7
	20	H	0,3	6,3
10	21	H	0,75	8,2
	22	H	1,12	10,2
	23	I	0,3	6,3
	24	I	0,75	7,3
	25	I	1,12	9,1
15	26	J	0,3	6,1
	27	J	0,75	7,7
	28	J	1,12	11,0
	29	K	0,75	7,0
	30	K	1,12	7,5
20	31	K	2,50	10,7

15.2.74



TABLA 2 (continuación)

	<u>Celdas/</u> <u>cm</u>	<u>Encogi-</u> <u>miento</u>	<u>Uniformidad de celda</u>
	10,2	Nada	Sin huecos-Uniforme
5	11,8	Nada	Sin huecos-Uniforme
	9,5	Nada	Huecos moderados-Irregular
	10,2	Nada	Sin huecos-Uniforme
	11,8	Nada	Sin huecos-Uniforme
	9,5	Nada	Huecos moderados-Irregular
10	11,0	Nada	Muy ligeros huecos-Irregular
	11,8	Nada	Sin huecos-Uniforme
	8,7	Nada	Huecos moderados-Irregular
	9,8	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	9,5	Nada	Muy ligeros huecos-Irregular
15	9,5	Nada	Huecos moderados-Irregular
	10,2	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	11,0	Nada	Sin huecos-Uniforme
	10,2	Nada	Severos huecos-Irregular
	9,5	Nada	Huecos moderados-Irregular
20	11,8	Nada	Sin huecos-Uniforme

EJEMPLO 17

Otra serie de espuma de poliéter-uretano de alta resiliencia se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 16, salvo en que todas las formulaciones de la

15.2.74 / 27
10 23 15
1974

espuma contenían 100 partes en peso de la mezcla de poliéter del 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) 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 trietilen diamina sólido; aproximadamente 0,033 partes (0,066 gramos) de catalizador de dilaurato de dibutilestaño, aproximadamente 5,7 partes (11,4 gramos) de agente de soplado de triclorofluorometano; y aproximadamente 34,1 partes (58,2 gramos) de poliisocianato C3 (Índice 100). El fluido de siloxano modificado con cianocalcoxi-alcohol se usó en forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente compuesta por aproximadamente 10 partes en peso de fluido de siloxano y 90 partes en peso de disolvente S1. Se variaron la cantidad y el siloxano concretamente empleado, y las propiedades registradas de las diversas muestras de espuma se dan en la siguiente TABLA 3.



 11 27 FEB 1974

TABLA 3

	<u>Espuma</u> <u>nº</u>	<u>Fluido de silo-</u> <u>xano nº</u>	<u>Conc. de la so-</u> <u>lución de silo-</u> <u>xano (pcp)</u>	<u>Respirabilidad</u> <u>Gurley de la</u> <u>espuma</u>
	A	Control	Nada	1,9
5	1	G	0,8	3,9
	2	G	2,0	5,1
	3	G	3,0	5,2
	4	J	0,8	3,9
	5	J	2,0	5,1
10	6	J	3,0	5,2
	7	L	0,8	3,7
	8	L	2,0	4,6
	9	L	3,0	7,7
	10	M	2,0	5,6
15	11	N	0,8	4,3
	12	N	2,0	6,4
	13	N	3,0	9,0
	14	O	0,8	4,7
	15	O	2,0	4,8
20	16	O	3,0	6,2



TABLA 3 (continuación)

	<u>Celdas/</u>	<u>Encogi-</u>	<u>Uniformidad de celda</u>
	<u>cm</u>	<u>miento</u>	
	4,7	Nada	Severos huecos-Irregular
5	7,1	Nada	Huecos moderados-Irregular
	9,5	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	9,5	Nada	Huecos moderados-Irregular
	7,1	Nada	Huecos moderados-Irregular
	9,5	Nada	Ligeros huecos-Irregular
10	9,5	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	7,9	Nada	Huecos moderados-Irregular
	9,5	Nada	Muy ligeros huecos-Irregular
	11,0	Nada	Sin huecos-Uniforme
	9,5	Nada	Ligeros huecos-Irregular
15	7,9	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	9,5	Nada	Sin huecos-Uniforme
	10,2	Nada	Sin huecos-Uniforme
	7,1	Nada	Ligeros huecos-Irregular
	8,7	Nada	Sin huecos-Uniforme
20	10,2	Nada	Sin huecos-Uniforme

Los datos anteriores de los Ejemplos 16 y 17 demuestran que la estructura de celda irregular y los huecos de las espumas de control pueden ser eliminados o al menos reducidos mucho empleando los estabilizadores de fluido de siloxano de la invención, sin causar ningún en-

42247



5 cogimiento de la espuma. Nótese que el fluido A de siloxa
no, que no es de la invención, mejoró la estructura de
celda eliminando huecos, pero que también introdujo la
nueva desventaja de encogimiento de espuma, y por tanto
no es satisfactorio. Los datos para los fluidos de Silo-
xano D, G, I y J indican que los huecos serán eliminados,
sin introducir encogimiento de espuma, cuando se emplea
la cantidad apropiada de fluido de siloxano. Se considera
que los datos para el fluido de Siloxano C son el resulta-
do de error experimental, en vista del éxito de los re-
sultados de esencialmente los mismos fluidos de siloxa-
no, E y F.

15 En casos de ligero encogimiento de espuma, el
coronamiento, normalmente regular y liso, está ligeramen-
te plegado y arrugado, mientras que en los casos de enco-
gimiento moderado de la espuma está sustancialmente plega-
do y arrugado. Este encogimiento superficial está relacio-
nado con una cantidad anormal de celdas cerradas y espuma
recia, lo que a su vez afecta adversamente a las propie-
dades de espuma, tales como su resiliencia, deformación
permanente por compresión, y soporte de carga. En los ca-
sos de severo encogimiento los anteriores defectos y des-
ventajas están aún más agravados y pronunciados. Además,
el encogimiento severo se pone adicionalmente en eviden-
cia por un levantamiento de la espuma de los lados y/o fon

33477



do del molde. Así, es evidente que unas cantidades razo-
nables de los fluidos de siloxano de la invención se pue-
den emplear en la producción de espuma de uretano de po-
liéter de alta resiliencia, mientras que no sucede lo
5 mismo con los fluidos de siloxano que no son de la inven-
ción.

Diversas modificaciones y variaciones de la pre
sente invención serán evidentes para los trabajadores ex-
pertor en la técnica, y se ha de entender que tales modi-
10 ficaciones y variaciones han de ser incluidas dentro de
lo contemplado en la presente solicitud de patente, y del
espíritu y ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en Estados Unidos de América, el 22 de Febrero de
15 1973, bajo el Nº 334.767, se acoge a los beneficios del
Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patenu

15.2.74
S.M.H.

422477

10 01 1974



te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
20

1ª.- Procedimiento para producir espuma de poliéter-uretano de alta elasticidad, comprendiendo dicho procedimiento expandir y hacer reaccionar una mezcla que comprende: (I) poliol orgánico elegido del grupo que consta de (A) un poliéter-triol que contiene al menos 40 por ciento en moles de grupos hidroxilo primario 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 media de al menos dos grupos hidroxilo, constituyendo dicho poliéter-triol en dicha mezcla al menos el 50 por ciento en peso del contenido total de poliol; (II) poliisocianato orgánico, estando presente dicho poliol orgánico y dicho poliisocianato en la mezcla en una cantidad principal, y en la cantidad relativa requerida para producir el uretano; (III) agente de soplado, en una cantidad secundaria suficiente para expandir la mezcla de reacción; (IV) una cantidad catalítica de catalizador para la producción del uretano; y (V) un fluido de siloxano modificado con cianocalcoxi-alcohilo, que tiene la fórmula media:

25

$$(x)_{z/3-z} R_{3-z} SiO(R_2 SiO)_x / (x) (R) SiO / y SiR_{3-z} x_z$$

donde x tiene un valor de 2 a 6 inclusive; y tiene un

422477

10 DIC 1974



valor de 0 a 6 inclusive; z tiene un valor de 0 a 1 inclusive; R es un radical alcoholo inferior o fenilo; y X es un radical cianoalcoxi-alcoholo que tiene la fórmula $-(O)_n R'OR''CN$, donde n tiene un valor de 0 o 1, R' es un radical alcoholeno que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y R'' es un radical alcoholeno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, conteniendo dicho siloxano al menos uno de dichos radicales cianoalcoxi-alcoholo, y teniendo un peso molecular medio comprendido entre aproximadamente 400 y aproximadamente 2000, en cantidad suficiente para estabilizar la espuma contra huecos y encogimiento.

2ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el catalizador es un catalizador de amina, o una mezcla de un catalizador metálico orgánico y un catalizador de amina.

3ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el agente de soplado se elige del grupo que consta de agua, un compuesto de fluorocarbono, y mezclas de ellos.

4ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el poliisocianato se elige del grupo que consta de tolileno-diisocianato, polimetileno-polifenilisocianato polímero, y mezclas de ellos.

422477

10 DIC 1974



5 5ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde también está presente en la mezcla de reacción una pequeña cantidad de un ingrediente adicional elegido del grupo que consta de un agente retardador se llama, un disolvente orgánico del catalizador de amina, un disolvente orgánico del fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo, y mezclas de ellos.

10 6ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo se emplea en forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

15 7ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el disolvente orgánico del fluido de siloxano es un poliéter orgánico elegido del grupo que consta de compuestos hidroxílicos mono-ol, diol y triol, y mezclas de ellos.

20 8ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 7ª, donde el disolvente orgánico es un poliéter-triol.

25 9ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 6ª, donde está presente un catalizador como ingrediente adicional en la solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

422-...
10 010 1974



5 10^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1^a, donde el poliol poliéter-triol orgánico contiene de aproximadamente 60 a 90 por ciento en moles de grupos hidroxilo primario, y tiene un peso molecular de aproximadamente 4.000 a 7.000.

10 11^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 10^a, donde el poliol orgánico es una mezcla de dicho poliéter-triol y otro poliéter que tiene una media de al menos dos grupos hidroxilo, constituyendo dicho poliéter-triol en dicha mezcla al menos 40 por ciento en peso del contenido total de poliol.

12^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 10^a, donde el otro poliéter es un acrilonitrilo/poliéter-triol de injerto.

15 13^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 10^a, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo tiene un peso molecular medio de aproximadamente 500 a 1000; donde R es un radical alcoholo inferior, X tiene un valor de 2 a 4 inclusive, y tiene un valor de 1 a 4 inclusive, n es 0
20 y z es 0.

14^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 13^a, donde R es metilo.

25 15^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 14^a, donde X es un radical 3-(2-cianoe-

27-11-74

- 60 -

42247

10 DIC 1974



toxi) propilo.

5 16ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 10ª, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo tiene un peso molecular medio de aproximadamente 500 a 1000; donde R es un radical alcoholo inferior, x tiene un valor de 2 a 4 inclusive, n es 0 y z es 1.

10 17ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 16ª, donde R es un radical metilo.

15 18ª.- Procedimiento según se define en 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 hidroxilo primario, y teniendo un peso molecular de aproximadamente 4.000 a 7.000, y otro poliéter que tiene una media de al menos dos grupos hidroxilo, constituyendo dicho poliéter-triol en dicha mezcla al menos 40 por ciento en peso del contenido total de poliol; (II) un poliisocianato elegido del grupo que consta de tolileno-diisocianato, polimetileno-polifenilisocianato polímero, y mezclas de ellos, estando presente dicho isocianato en cantidad de 90 a 105% de la cantidad requerida para proporcionar la cantidad estequiométrica de grupos isocianato requeridos pa-

20

25

42247 / 10 JUL 1974

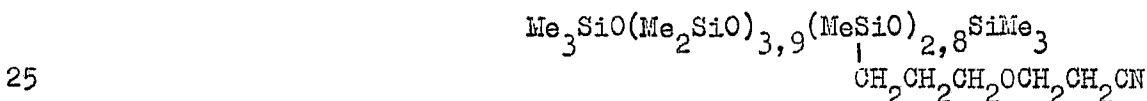


ra reaccionar con los grupos hidroxilo de la mezcla de poliol orgánico y cualquier agua presente como agente de soplado; (III) de 2 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso de la mezcla de poliol orgánico usada como material de partida, de al menos un agente de soplado elegido del grupo que consta de agua y agentes de soplado de fluorocarbono; (IV) una cantidad catalítica de un catalizador de amina o una mezcla de un catalizador metálico orgánico y un catalizador de amina; y (V) desde aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,6 partes en peso, por 100 partes en peso de la mezcla de poliol orgánico usada como material de partida, de un fluido de siloxano modificado con cianoalcoholo.

19ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 18ª, donde R es un radical metilo.

20ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 19ª, donde X es un radical 3-(2-cianoetoxi)propilo.

21ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 18ª, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo tiene la fórmula media



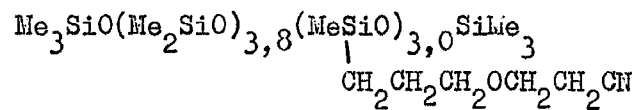
422477

10 DIC 1974



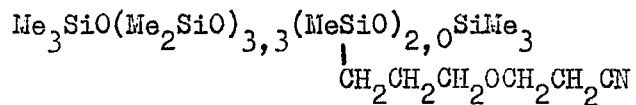
donde Me es un radical metilo.

22^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 18^a, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo tiene la fórmula media



donde Me es un radical metilo.

23^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 18^a, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo tiene la fórmula media



donde Me es un radical metilo.

24^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 18^a, donde el fluido de siloxano modificado con cianoalcoxi-alcoholo se usa en forma de una solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

25^a.- Procedimiento según se define en la reivindicación 24^a, donde el disolvente orgánico del fluido de siloxano es un poliéter orgánico elegido del grupo que consta de compuestos hidroxílicos mono-ol, diol y triol, y mezclas de ellos.



26ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 25ª, donde el disolvente orgánico es poliéter triol.

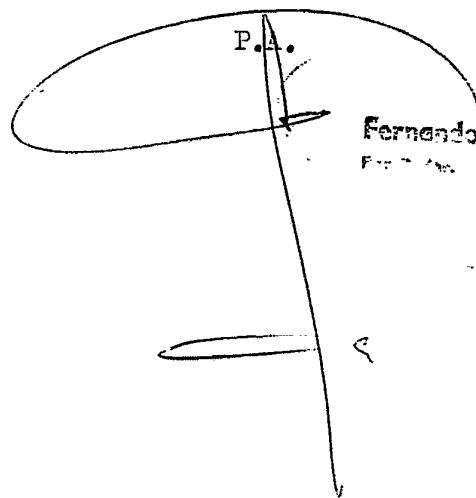
5 27ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 24ª, donde está presente un catalizador como ingrediente adicional de la solución de fluido de siloxano-disolvente orgánico.

28ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESPUMAS DE POLIETER-URETANO DE ALTA ELASTICIDAD.

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

Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 DIC. 1974

P.A.

 Fernando de Elizaburo
 P.A.

27-11-74
 VGD.

