

1443883

26



P.- 61.925

C-9106-SP  
ORGANOSI POLYMERS  
AND FOAM"

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

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 PREPARAR ESPUMAS FLEXIBLES DE  
POLIURETANO"

15-12-75

- 1 -

**POOR  
QUALITY**



5 La presente invención se refiere a nuevos polímeros de organosilicona y a su empleo en la fabricación de productos alveolares de uretano, particularmente espumas de uretano de base polialcohol-poliéter, flexibles y de combustión lenta.

10 Es bien sabido que los enlaces uretano de las espumas de uretano se forman por la reacción exotérmica de un isocianato polifuncional y un compuesto polifuncional que contiene hidrógeno activo en presencia de un catalizador, y que la estructura alveolar de la espuma se proporciona por desprendimiento de gas y expansión durante la reacción de formación del uretano. De acuerdo con el "procedimiento en un solo paso", que es la técnica industrial más ampliamente utilizada, la reacción directa se efectúa  
15 entre la totalidad de las materias primas que incluyen el poliisocianato, el compuesto que contiene hidrógeno activo, el sistema catalizador, el agente de soplado y el agente tensioactivo. Una función principal del agente tensioactivo es estabilizar la espuma de uretano, esto es, impedir el aplastamiento de la espuma hasta que el producto de  
20 espuma ha desarrollado suficiente resistencia de gel para hacerse auto-soportante.

25 Es bien sabido también que compuestos que contienen hidrógeno activo adecuados incluyen polialcoholes-poliéter y polialcoholes-poliéster. Desde el punto de vista

de su estructura química, por tanto, los uretanos se clasifican usualmente como uretanos-poliéster y uretanos-poliéster, respectivamente. Las espumas de uretano difieren también con respecto a su estructura física y, desde este punto de vista, se clasifican generalmente como espumas flexibles, semiflexibles o rígidas.

Aun cuando ciertas técnicas de fabricación de uretanos tales como el "procedimiento en un solo paso" y ciertos componentes de la formulación de espuma tales como los poliisocianatos, el catalizador de amina y el agente de soplado, son generalmente útiles, un problema específico asociado con la producción de un tipo particular de espuma de uretano y la solución del mismo son a menudo peculiares de la estructura química y física del producto de espuma deseado. En particular, la eficacia del estabilizador de la espuma es usualmente selectiva con respecto a la formación de un tipo particular de espuma. Un factor a considerar en la evaluación de la eficacia estabilizadora es la potencia del agente tensioactivo, que se refleja por dos tipos de medidas. Una es la altura original determinada hasta la cual se eleva la espuma cuando se está formando. Desde este punto de vista, cuanto más se eleva la espuma, tanto más potente es el agente tensioactivo. La segunda medida de la potencia está relacionada con la aptitud del agente tensioactivo para mantener la altura original de la



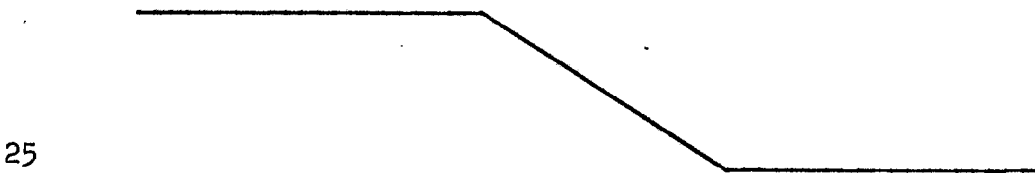
5 espuma una vez que se ha formado ésta. Las espumas produ-  
cidas con agentes tensioactivos que tienen potencia sa-  
tisfactoria en este segundo aspecto sufren un mínimo de  
hundimiento o "aplastamiento en la parte superior" que, en  
caso contrario, puede contribuir a la formación de grietas  
y otros defectos de la espuma.

10 La búsqueda de agentes tensioactivos mejora-  
dos para la estabilización de las espumas de poliuretano  
se complica adicionalmente por la tendencia de tales es-  
pumadas a entrar en ignición fácilmente y quemarse, y por  
la necesidad de reducir su inflamabilidad. Esta caracte-  
rística es particularmente objetable en el caso de las es-  
pumadas de poliuretano flexibles en vista del empleo de ta-  
les espumas en muchas aplicaciones en las que el fuego es  
15 especialmente peligroso, tales como su empleo en almoha-  
dillado de asientos de automóviles y almohadillado de mue-  
bles para el hogar. Un enfoque para reducir la inflamabi-  
lidad de las espumas flexibles consiste en incluir un agen-  
te retardador de la llama tal como diversos compuestos que  
20 contienen fósforo y/o halógeno como uno de los componen-  
tes de la mezcla de reacción de producción de la espuma.  
Se ha encontrado, sin embargo, que agentes tensioactivos  
que pueden ser por lo demás estabilizadores efectivos tan-  
to de espumas de combustión lenta como de espumas que no  
25 sean de combustión lenta, pueden ser deficientes como es-




tabilizadores de espumas de combustión lenta en el sentido de que parecen tener un efecto adverso sobre la eficiencia del retardador de la llama.

5                   Entre los diversos tipos de agentes tensioactivos que se han utilizado con ventaja para la estabilización de espumas de uretano de base poliéter flexibles, y de combustión no lenta, se encuentran los copolímeros en bloque de polioxialcoholeno-polisiloxano, en los que el silicio de la cadena principal de siloxano está unido sólo a grupos metilo y la porción de poliéter de los bloques de polioxialcoholeno está compuesta de unidades de oxietileno y oxipropileno. Tales copolímeros incluyen tanto los del tipo hidrolizable como los del tipo no hidrolizable, esto es, copolímeros en los que los bloques de polisiloxano y los bloques de polioxialcoholeno están  
10                   unidos a través de enlaces  $-Si-O-C-$  y  $-Si-C-$ , respectivamente. Desde el punto de vista de la posesión de una combinación particularmente satisfactoria de potencia y amplitud de tratamiento en la estabilización de las  
15                   espumas flexibles de uretano poliéter, una clase especialmente útil de copolímeros en bloque no hidrolizables.  
20



26



son los descritos en la Patente de nueva concesión de EE.UU. Nº 27.541. Cuando se utilizan para estabilizar espumas de base poliéter derivadas de mezclas de reacción que contienen un retardante de la llama, sin embargo, los copolímeros en los que los bloques de polisiloxano están sustituidos sólo con grupos metilo que incluyen copolímeros del tipo hidrolizable, generalmente proporcionan espumas que o bien no pueden considerarse como auto-extinguibles (por el ensayo de inflamabilidad ASTM D-1692-68), o, en caso de que puedan considerarse como tales, el grado de combustión de la espuma alcanza un nivel relativamente alto, dejando lugar para mejoras adicionales en este aspecto.

Es deseable, por consiguiente, y constituye un objeto primario de esta invención, proporcionar una nueva clase de copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno que, además de una potencia satisfactoria como estabilizadores de espumas de uretano flexibles de base poliéter, tanto de combustión no lenta como de combustión lenta, exhiben la propiedad ventajosa adicional de permitir la formación de una espuma de combustión lenta de grado de combustión relativamente bajo.

Un objeto adicional es proporcionar espuma de uretano poliéter flexible particular de combustibilidad sustancialmente reducida y un método para la fabricación



de tal espuma.

Diversos otros objetos y ventajas de esta invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción y exposición que se acompañan.

5

Como prólogo para la descripción de la presente invención, se observa que la Patente de los EE.UU. Nº 3.846.462 de los mismos autores describe y reivindica una clase particular de copolímeros siloxano-polioxialcoholeno que posee la propiedad ventajosa de permitir la formación de espuma de uretano de base polialcohol poliéter de combustión lenta, y de grado de combustión relativamente bajo. Entre otras características, tales copolímeros comprenden unidades siloxi difuncionales en las que los dos radicales orgánicos unidos al silicio son (1) alcoholo, y (2) o bien cianoalcoholo tal como cianopropilo  $\text{[NC-C}_3\text{-H}_6\text{=]}$  o cianoalcoxi tal como cianopropoxi  $\text{[NC-C}_3\text{H}_6\text{O=]}$  con inclusión de combinaciones de estos dos tipos particulares de grupos que contienen el grupo ciano, unidos al silicio. Dicha patente citada de los mismos autores, sin embargo, no describe la clase particular de nuevos copolímeros a la que se aplican las enseñanzas de la presente invención.

10

15

20

25

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una clase particular de polímeros



de organosiloxano-polioxialcoholeno sustituidos con ciano que contienen unidades siloxi monofuncionales combinadas químicamente ( $M_0$ ) y, por cada dos moles de  $M_0$ , un promedio comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente

5 200 unidades difuncionales de dialcohilsiloxi (X), un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 grupos éter que contienen ciano (Q) y un promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 bloques de polioxialcoholeno (E), estando unidos dichos grupos Q y E a silicio de las unidades

10  $M_0$  y/o a silicio de unidades monoalcohilsiloxi difuncionales (Y y Z, respectivamente), estando constituido el contenido de polioxialcoholeno de los polímeros por entre aproximadamente 20 y aproximadamente 65 por ciento en peso de unidades oxietileno. Como se ha indicado, a los grupos éter esenciales que contienen ciano unidos al silicio se hace referencia colectivamente en esta memoria por el símbolo "Q" y tienen la fórmula,  $-(O)_q-R'OR''-CN$ , en la que  $q$  es cero o uno,  $R'$  es alcoholeno divalente que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y  $R''$  es alcoholeno divalente que tiene de 2 a 4

15 átomos de carbono. Así, cuando  $q$  es cero, Q es cianoalcoholialcoholo (esto es,  $NC-R''O-R'-$ ) y, cuando  $q$  es uno, Q es cianoalcoholialcoholo (esto es,  $NC-R''O-R'O-$ ). En cualquier caso, el sustituyente ciano está unido al carbono del grupo éter alcoholeno,  $-R''OR'-$ , lo cual está en contraste

20 con la composición de los copolímeros descritos y re-

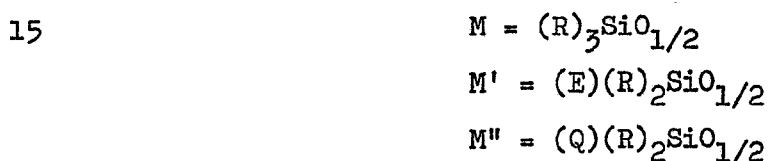
25



vindicados en la Patente de los EE.UU. Nº 3.846.462 antes mencionada de los mismos autores, en la que está presente ciano como cianoalcoholo o cianoalcoxi unido a silicio.

5                    En las unidades siloxi monofuncionales abarcadas por  $M_0$ , los átomos de silicio respectivos están unidos a dos grupos alcoholo (R), siendo el tercer grupo orgánico unido al silicio el grupo éter antes citado que contiene ciano (Q), el bloque polioxialcoholeno (E) o el

10 grupo alcoholo (R). Así, incluidas dentro del alcance de  $M_0$  se encuentran unidades monofuncionales que tienen las siguientes fórmulas unitarias y a las que, por brevedad, se hace también referencia individualmente en esta memoria como las unidades M, M' y M'', como se indica:



En cualquier composición de polímero dada de la presente invención, las unidades  $M_0$  pueden ser iguales o diferentes entre sí. En las unidades siloxi difuncionales, al

20 menos uno de los dos grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio respectivos es alcoholo, y el segundo grupo orgánico unido al silicio es o bien alcoholo como en las unidades X, o el grupo éter antes citado que contiene ciano

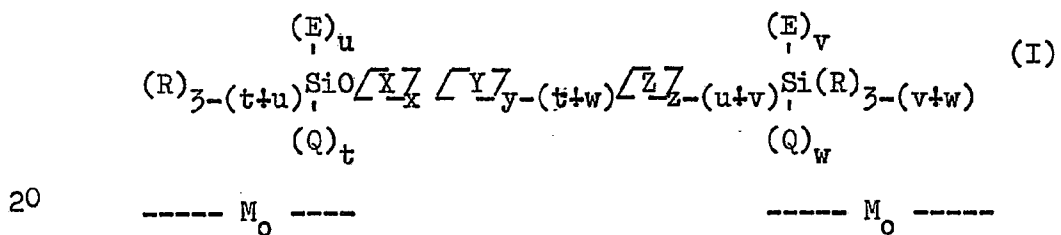
25 no (Q) como en las unidades Y o un bloque de polioxialco-



hilenos (E) como en las unidades Z. Así, las unidades di-  
 funcionales X, Y y Z tienen las fórmulas unitarias si-  
 guientes:

$$\begin{aligned}
 X &= (R)_2SiO_{2/2} \\
 Y &= (Q)(R)SiO_{2/2} \\
 Z &= (E)(R)SiO_{2/2}
 \end{aligned}$$

Los polímeros de organosiloxano-polioxialcoholeno descri-  
 tos en esta memoria pueden contener cualquier combina-  
 ción o subcombinación de las respectivas unidades siloxi  
 comprendidas dentro del alcance de  $M_0$ , X, Y y/o Z con  
 tal que esté presente un promedio de aproximadamente 2 a  
 aproximadamente 100 grupos éter que contienen ciano (Q) y  
 de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 bloques de po-  
 lioxialcoholeno (E), como se representa por la Fórmula I  
 siguiente:



en la que: Q, E, R, X, Y y Z tienen el significado antes  
 citado; cada uno de  $t$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , la suma  $t + u$  y la suma  
 $v + w$  tiene independientemente un valor de cero o uno;

5 cada uno de la suma  $t + w$  y la suma  $u + v$  tiene independientemente un valor de cero, uno o dos, siendo evidente que el valor de la suma  $t + u + v + w$  es también cero, uno o dos;  $\underline{x}$  tiene un valor medio de aproximadamente 10 a  
10 aproximadamente 200;  $\underline{y}$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; y  $\underline{z}$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Es evidente, de acuerdo con la Fórmula I, que  $\underline{x}$ ,  $\underline{y} - (t + w)$  y  $\underline{z} - (u + v)$  designan el número medio de moles de las respectivas unidades difuncionales X, Y y Z que están presentes por cada  
15 dos moles de unidades monofuncionales totales ( $M_0$ ) como se muestra, y que los valores de  $\underline{y}$  y  $\underline{z}$  corresponden al número total de grupos Q y E, respectivamente, contenidos en el polímero. Adicionalmente, cuando  $\underline{t} + w$  y  $\underline{u} + v$   
20 son cero,  $\underline{y}$  y  $\underline{z}$  corresponden también al número total respectivo de unidades difuncionales Y y Z contenidas en el polímero, como se expresa sobre la base normalizada de dos moles de  $M_0$ .

De acuerdo con otro aspecto de la presente  
20 invención, se proporciona un procedimiento para producir espuma de poliuretano flexible que comprende hacer reaccionar y convertir en espuma una mezcla de reacción que contiene: (a) un reactivo de polialcohol-poliéter que contiene un promedio de al menos dos grupos hidroxilo por molécula; (b) un reactivo de poliisocianato que contiene co-  
25



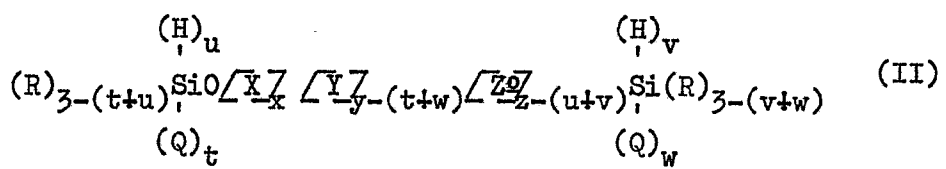
mo mínimo dos grupos isocianato por molécula; (c) un agente de soplado; (d) un catalizador que comprende una amina terciaria; y (e) un componente estabilizador de la espuma que comprende los polímeros de organosiloxano-polioxialcohileno sustituidos con cianoalcoxiálcohilo y/o sustituidos con cianoalcoxiálcoxi de la presente invención. Además de su eficacia como estabilizadores de las espumas de uretano de base poliéter, se ha encontrado que los polímeros de organosilicona de esta invención poseen la ventajosa propiedad adicional de permitir la formación de espumas de combustión lenta y de combustibilidad reducida y calidad global aceptable. De acuerdo con este aspecto de la presente invención, se proporcionan espumas de uretano de base poliéter, flexibles y de combustión lenta, haciendo que reaccionen y se conviertan en espuma mezclas de reacción que incluyen adicionalmente un agente retardador de la llama.

Para proporcionar la espuma de poliuretano como se describe en esta memoria, los polímeros de organosiloxano-polioxialcohileno sustituidos con ciano pueden introducirse en las mezclas de reacción productoras de la espuma bien sea como tales, en forma diluida, en combinación con otros polímeros de organosilicona, o premezclados con uno o más del reactivo de polialcohol-poliéter, el agente de soplado, el catalizador de amina y, en caso de



utilizarse, el agente retardador de la llama.

La presente invención se refiere también a diversos métodos para la preparación de los nuevos polímeros de organosiloxano-polioxialcoholeno descritos en esta memoria. Un tal método comprende la reacción de: (1) reactivos de polioxialcoholeno que en un extremo terminan en hidroxilo o están bloqueados en el extremo por un grupo olefinicamente insaturado, con (2) hidruros de polialcohilsiloxano sustituidos con ciano que tienen la composición media expresada por la Fórmula II siguiente,



15

en la que:  $\overline{Z}$  es la unidad difuncional de hidro-alcohilsiloxi,  $(H)(R)SiO_{2/2}$ ; X es  $(R)_2SiO_{2/2}$ ; Y es  $(Q)(R)SiO_{2/2}$  en la que Q es la agrupación antes citada  $-(O)_q-R'OR''-CN$ ; y, como se ha definido con respecto a la Fórmula I,  $\underline{x}$  tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200,  $\underline{y}$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100,  $\underline{z}$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30,  $\underline{t}$ ,  $\underline{u}$ ,  $\underline{v}$ ,  $\underline{w}$ ,  $\underline{t+u}$  y  $\underline{v+w}$  son cero o uno, y  $\underline{t+w}$  y  $\underline{u+v}$  son cero, uno o dos, corres-

25



pondiendo los valores respectivos de estos diversos pa-  
rámetros a los de cualquier composición de polímero dada  
abarcada por la Fórmula I. Otro método para producir co-  
polímeros de la invención comprende la reacción global  
5 de: el reactivo (1) arriba indicado; (2) cianoalcohol-  
-éteres olefínicamente insaturados o hidroxialcohol-ciano-  
alcohol-éteres; y (3) hidruros de polialcohilsiloxano que  
tienen la composición media,

10 
$$\frac{[M]}{[X]} \frac{[Z^o]}{y} + z \frac{[M]}{[X]} \quad (III)$$

donde: M, X, Z<sup>o</sup> y x son como se ha definido previamente,  
y el valor de y + z corresponde al de la suma y + z de  
cualquier composición de copolímero dada comprendida en  
15 la Fórmula I.

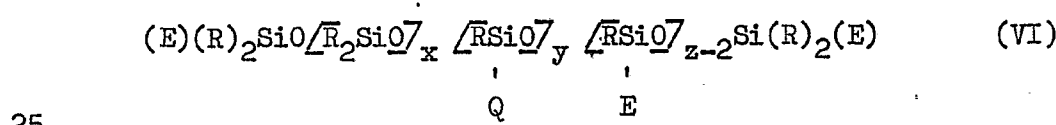
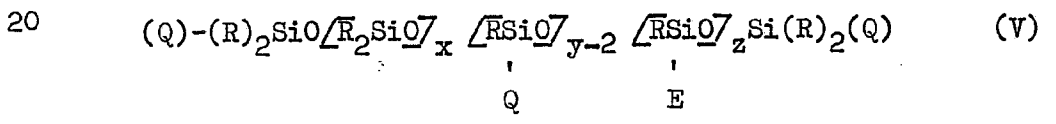
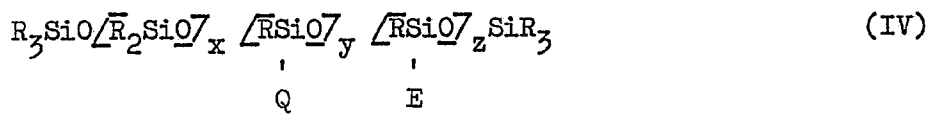
La funcionalidad de los tipos respectivos de  
unidades estructurales abarcadas por M<sub>0</sub>, X, Y y Z de los  
polímeros de esta invención denota el número de átomos  
de oxígeno a los que está unido el átomo de silicio (Si)  
20 de cualquier unidad particular. Como cada átomo de oxígeno  
está compartido por un átomo de silicio (Si') de otra  
unidad, la funcionalidad denota también el número de en-  
laces por los cuales la unidad particular puede unirse a  
otra porción del polímero a través de enlaces -Si-O-Si'-.  
25 De acuerdo con ello, en la expresión de las fórmulas in-



dividuales de las respectivas unidades de los polímeros de esta invención, se utilizan subíndices fraccionarios en los que el valor del numerador define la funcionalidad (esto es, el número de átomos de oxígeno asociados con el átomo de silicio de la unidad de que se trate), y el denominador, que en todos los casos es 2, denota que cada átomo de oxígeno está compartido con otro átomo de silicio. En vista de su monofuncionalidad, las unidades  $M_0$  son unidades de terminación de cadena o unidades de bloqueo de extremos, y los respectivos átomos de oxígeno de las mismas están compartidos con silicio de otra unidad que puede ser X, Y ó Z. Por otra parte, X, Y y Z son difuncionales, y así los dos átomos de oxígeno respectivos, asociados con cada átomo de silicio de aquéllos, están compartidos con átomos de silicio respectivos de otras unidades. Así, las unidades difuncionales que se repiten pueden distribuirse en el polímero al azar, alternadas, como sub-bloques de unidades repetitivas del mismo tipo, o en cualquier combinación de tales disposiciones. Además, los polímeros de la invención comprenden mezclas de especies polímeras que difieren en peso molecular, en los contenidos totales de polioxialcoholeno y de siloxano, y en el tipo, configuración y proporciones relativas de las unidades. Por tanto, como se expresa en esta memoria, los parámetros empleados para denotar estas



Las variables son valores promedio y están basados en las  
 proporciones relativas de reactivos a partir de las cua-  
 les se derivan las diversas unidades. Debe entenderse  
 además que, consistentemente con el convenio establecido  
 5 en la técnica a la que se refiere la presente invención,  
 tal como se expresan en esta memoria las fórmulas de los  
 polímeros indican su composición empírica media global  
 más que cualquier configuración ordenada particular de  
 unidades o el peso molecular de cualquier especie de po-  
 límero particular. Teniendo presente esto, la composi-  
 10 ción media de los respectivos tipos de polímeros abarca-  
 dos por la Fórmula I arriba indicada puede expresarse  
 por las fórmulas siguientes en las que las diversas uni-  
 dades siloxi se muestran en forma químicamente combina-  
 da:







bivalentes de las series  $-C_cH_{2c}-$  y  $-C_dH_{2d}-$ , respectiva-  
 mente, donde  $c$  es un entero que tiene un valor de 3 a 8  
 ( $-R'-$ ) y  $d$  es un entero que tiene un valor de 2 a 4  
 ( $-R''-$ ). Como ilustración de grupos adecuados abarcados  
 5 por  $-R''-$  se pueden citar etileno ( $-CH_2CH_2-$ ); trimetile-  
 no ( $-CH_2CH_2CH_2-$ ); propileno  $\left[-CH_2CH(CH_3)-\right]$ ; y tetrameti-  
 leno  $\left[-(CH_2)_4-\right]$ . Como ilustración de grupos adecuados  
 abarcados por  $R'$  se pueden citar: trimetileno, propileno,  
 tetrametileno, sec-butileno, hexileno y octileno. Los gru-  
 10 pos  $R'$  preferidos tienen de tres a cuatro átomos de car-  
 bono, y pueden ser iguales o diferentes de  $R''$ . Debe en-  
 tenderse que el polímero puede contener cualquier combi-  
 nación de grupos cianoalcoxialcoholo ( $NC-R''O-R'-$ ) y/o  
 cianoalcoxialcoxi ( $NC-R''O-R'O-$ ) abarcados por  $Q$ . Por  
 15 ejemplo, las unidades  $Y$  de cualquier composición de polí-  
 mero particular pueden ser una o más de las siguientes:  
 3-(2-cianoetoxi)propil-metilsiloxi; 3-(3-cianopropoxi)pro-  
 pil-metilsiloxi; 3-(2-cianoetoxi)propoxi-metilsiloxi; 3-  
 -(2-cianoetoxi)propil-etilsiloxi; 3-(2-cianoetoxi)-2-me-  
 20 tilpropil-metilsiloxi; 8-(2-cianoetoxi)octil-metilsiloxi;  
 3-(2-ciano-2-metiletoxi)propil-metilsiloxi; 3-(2-ciano-2-  
 -etiletoxi)propil-metilsiloxi; y similares. Adicionalmen-  
 te, cuando los polímeros de la invención contienen unida-  
 des monofuncionales ( $M''$ ) modificadas en  $Q$ , tales unida-  
 25 des pueden ser 3-(2-cianoetoxi)propil-dimetilsiloxi;



3-(2-cianoetoxi)propoxi-dimetilsiloxi; 3-(2-cianoetoxi) propil-dietilsiloxi; 3-(2-cianoetoxi)propil-metiletilsiloxi; y similares.

La composición media de los bloques (E) de polioxialcoholeno preferidos de las unidades Z y M' es  $-(R)_p-(OC_aH_{2a})_b-OG$ , en la que:  $p$  es cero o uno;  $-R_2-$  comprende un grupo alcoholeno divalente, uno de cuyos átomos de carbono está unido a silicio;  $a$  tiene un valor de 2 a 4, con tal que desde aproximadamente 20 a aproximadamente 65 por ciento en peso de las unidades de oxialcoholeno de la cadena de polioxialcoholeno,  $-(C_aH_{2a}O)_b-$ , esté constituido por unidades de oxietileno;  $b$  tiene un valor medio tal que el peso molecular medio de la cadena de polioxialcoholeno está comprendido entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 6000; y G es un grupo orgánico de coronamiento. El resto de la cadena de polioxialcoholeno está formado usualmente por oxipropileno, osibutileno o una combinación de tales unidades, aunque preferiblemente el resto es oxipropileno. Debe entenderse que el oxietileno y otras unidades oxialcoholeno pueden estar distribuidos al azar a lo largo de la cadena de polioxialcoholeno, o bien pueden agruparse en sub-bloques respectivos, con tal que el contenido medio total de  $-(C_2H_4O)-$  en la cadena esté comprendido dentro del intervalo antes citado. De modo sumamente preferible, los bloques de polio-



5 xialcoholeno tienen la fórmula  $GO(C_3H_6O)_m - (C_2H_4O)_n-$ , en la que  $m$  tiene un valor medio de aproximadamente 6 a aproximadamente 82 y  $n$  tiene un valor medio de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 90, con tal que el peso molecular medio de la cadena,  $-(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_n-$ , esté comprendido dentro del intervalo antes citado de 1000 a 6000, y que aproximadamente 20 a aproximadamente 65 por ciento en peso de la cadena esté constituido por unidades oxietileno.

10 Cuando está presente, el grupo de unión  $(-R^2-)$  entre el silicio y la porción del bloque de polioxialcoholeno indicada por  $-(OC_aH_{2a})_bOG$ , es un grupo alcoholeno divalente, un grupo alcoholeno  $-C(O)-$  ó un grupo alcoholeno- $NH-C(O)-$  en el que la valencia libre de alcoholeno de los dos últimos grupos está unida al silicio.

15 En estos grupos de unión, el alcoholeno tiene la fórmula más específica  $-C_eH_{2e}-$ , en la que  $e$  tiene un valor de 2 a 6 y usualmente no es mayor de 4. Como ilustrativos de grupos adecuados abarcados por  $R^2$  se pueden citar: etileno,

20 no, trimetileno, propileno, tetrametileno, hexametileno; grupos  $-C_eH_{2e}-C(O)-$  correspondientes que junto con oxígeno de la cadena de polioxialcoholeno forman una unión éster; y grupos  $-C_eH_{2e}-NH-C(O)-$  correspondientes que en combinación con oxígeno de la cadena de polioxialcoholeno

25 forman uniones carbamato.



Como se indica además por la fórmula de los bloques de polioxialcoholeno (E) de las unidades Z y M', la cadena de poli(oxialcoholeno) está terminada por el grupo orgánico GO-, en el que G es un grupo orgánico monovalente de coronamiento. Como ilustrativos de los grupos orgánicos de coronamiento abarcados por G se pueden citar grupos tales como: R<sub>22</sub>, R<sub>22</sub>NHC(O)-, y R<sub>22</sub>C(O)-, en los que R<sub>22</sub> es un radical hidrocarburado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y usualmente está exento de insaturación alifática. Los grupos (GO-) que bloquean los extremos de las cadenas de polioxialcoholeno son, por tanto, radicales orgánicos monovalentes R<sub>22</sub>O-, R<sub>22</sub>NHC-(O)- y R<sub>22</sub>C(O)O- correspondientes. En los grupos antes citados de coronamiento (G) y terminales (GO-), R<sub>22</sub> puede ser cualquiera de los siguientes: un grupo alcoholo que incluye grupos alcoholo de cadena lineal y ramificada que tienen la fórmula C<sub>f</sub>H<sub>2f+1</sub>-, en la que f es un entero de 1 a 12, tal como, por ejemplo, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, octilo y dodecilo; un radical cicloalifático que incluye grupos monocíclicos y bicíclicos tal como, por ejemplo, los grupos ciclopentilo, ciclohexilo y biciclo[2.2.1]heptilo; un grupo aromáticamente insaturado con inclusión de radicales arilo, alcarilo y aralcoholo tales como, por ejemplo, grupos fenilo, naftilo, xililo, tolilo, cumenilo, mesitilo, t-butil-



fenilo, bencilo, beta-feniletilo y 2-fenilpropilo; radicales cicloalifáticos sustituidos con alcoholo y arilo tales como, por ejemplo, radicales metilciclopentilo y fenilciclohexilo; y análogos. Es evidente, por tanto, que el grupo terminal (GO-) de la cadena de polioxialcoholeno puede ser correspondientemente un grupo alcoxi, ariloxi, aralcoxi, alcariloxi, cicloalcoxi, aciloxi, aril-C(O)O-, alcohol-carbamato y aril-carbamato.

Los grupos R<sup>oo</sup> generalmente preferidos son radicales fenilo, alcoholo inferior, los grupos arilo sustituidos con alcoholo inferior y los grupos alcoholo inferior sustituidos con arilo, en los que el término "alcoholo inferior" denota radicales alcoholo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Por tanto, como ilustrativos de los grupos de coronamiento preferidos representados por G se pueden citar: grupos metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, feniletilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), acetilo, benzóilo, metilcarbamilo  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{O})-\right]$ , etilcarbamilo  $\left[ \text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}(\text{O})-\right]$ , propilcarbamilo y butilcarbamilo, fenilcarbamilo  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{O})-\right]$ , tolilcarbamilo  $\left[ (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}(\text{O})-\right]$ , bencilcarbamilo  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-\right]$ , y similares.

Debe entenderse que el radical orgánico terminal (GO-) de los respectivos bloques de polioxialcoholeno de los polímeros de la presente invención puede ser el mismo a todo lo largo del polímero o puede diferir.

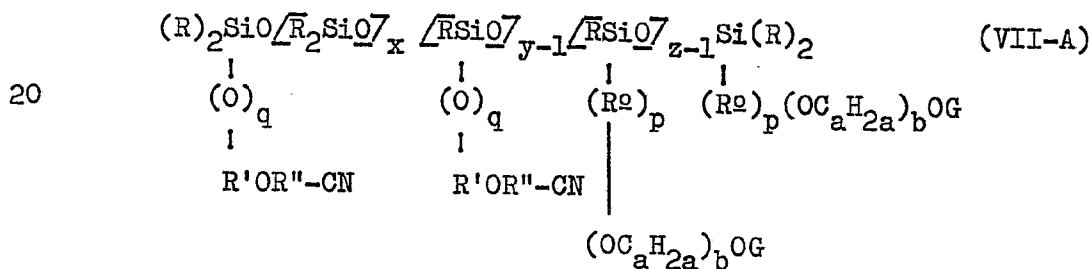
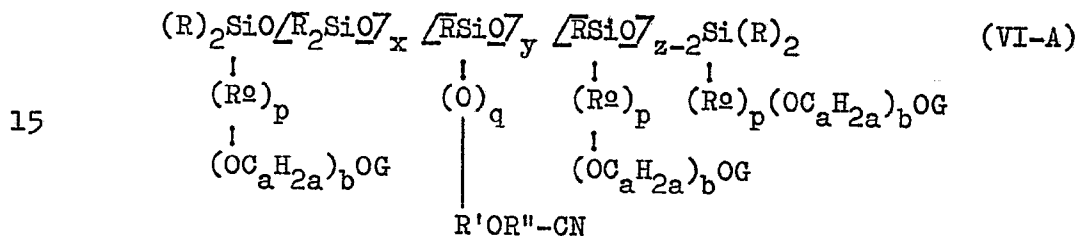
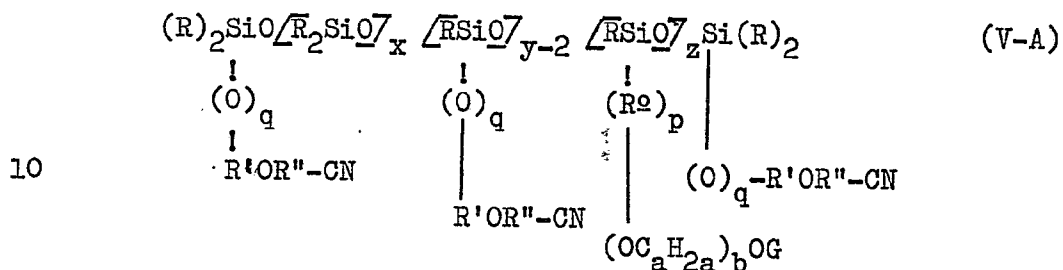
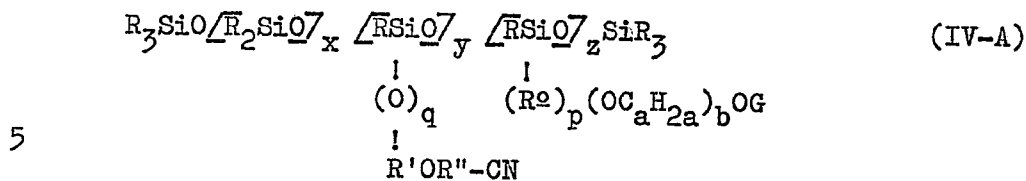


Por ejemplo, las composiciones polímeras de esta invención pueden contener bloques de poliéter en los cuales el grupo terminal (GO-) es metoxi, y otros grupos poliéter en los que GO- es un grupo hidrocarbílcarbamato tal como metilcarbamato,  $\text{CH}_3\text{NHC(O)O-}$ , o benciloxi ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O-}$ ).

Quando se utilizan para estabilizar espumas flexibles derivadas de polialcohol-poliéter, un promedio de aproximadamente 55 a aproximadamente 85 por ciento en peso de los polímeros de organosiloxano-polioxialcohileno sustituidos con ciano de la invención está constituido por bloques polioxialcohileno (E), porción de los polímeros a la que se hace también referencia aquí como el contenido total de poliéter. Correspondientemente, el contenido total de siloxano de los polímeros es de aproximadamente 45 a aproximadamente 15 por ciento en peso, y representa la suma del peso combinado de las unidades abarcadas por las unidades M<sub>0</sub>, X, Y y Z menos el peso total de los bloques de polioxialcohileno (E).

En los polímeros descritos, los alcohilos (R) están, por supuesto, unidos al silicio por enlaces silicio-carbono. Por el contrario, los respectivos grupos éter que contienen ciano (Q) y los bloques polioxialcohileno (E) representados en las Fórmulas I y IV-VII, pueden estar unidos al silicio por enlaces silicio-carbono o silicio-oxígeno, como se expresa por las fórmulas generales siguien-

letes:

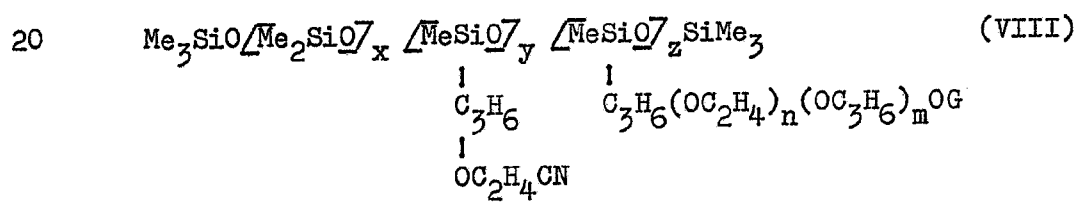


25 en las que, como se ha definido previamente,  $q$  y  $p$  pueden

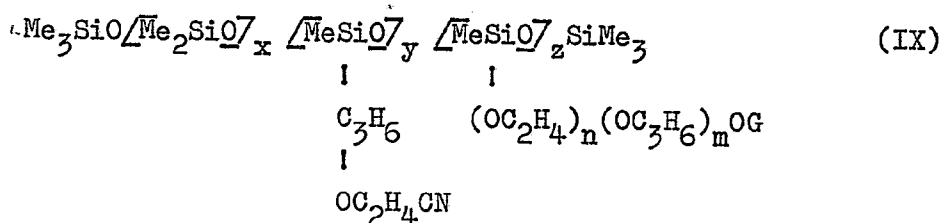


ser independientemente cero o uno. Así, los polímeros de  
 organosiloxano-polioxialcoholeno sustituidos con ciano  
 de la invención pueden ser: (1) no hidrolizables con  
 respecto tanto a los bloques polioxialcoholeno como a los  
 5 grupos éter sustituidos con ciano (cuando  $p$  es uno y  $q$   
 es cero); (2) hidrolizables con respecto tanto a los blo-  
 ques polioxialcoholeno como a los grupos éter sustituidos  
 con ciano (cuando  $p$  es cero y  $q$  es uno); hidrolizables  
 con respecto a los bloques polioxialcoholeno y no hidro-  
 10 lizables con respecto a los grupos éter sustituidos con  
 ciano (cuando tanto  $p$  como  $q$  son cero); y (4) no hidroli-  
 zables con respecto a los bloques polioxialcoholeno e hi-  
 drolizables con respecto a los grupos éter sustituidos  
 con ciano (cuando tanto  $p$  como  $q$  son uno).

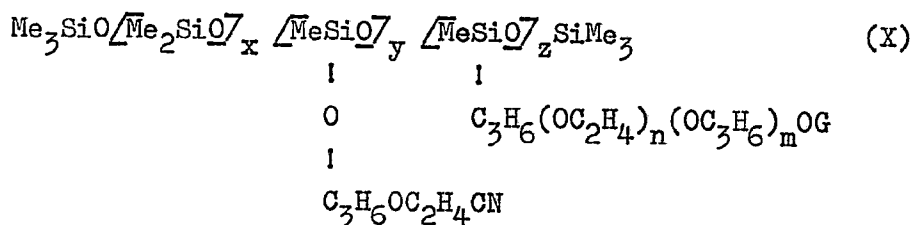
15 Desde el punto de vista del empleo como esta-  
 bilizadores de espumas de uretano de base poliéter de com-  
 bustión lenta, los polímeros preferidos de la invención  
 son aquéllos que tienen las composiciones medias:



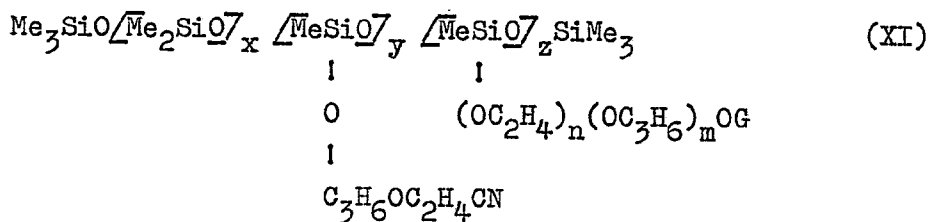
25



5



10



15

en las que: Me representa metilo (-CH<sub>3</sub>); x tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200, y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, siendo los valores medios de x, y y z en cualquier composición de polímero dada tales que los contenidos de siloxano y poliéter del polímero están comprendidos dentro de los intervalos antes citados; G representa un grupo R<sub>00</sub>, R<sub>00</sub>C(O)- ó R<sub>00</sub>NHC(O)-, donde R<sub>00</sub>- es

25

26 1975

alcoholo inferior, aralcoholo inferior, o fenilo; y  $m$  y  $n$  son números positivos tales que el contenido medio de oxietileno de la cadena de oxialcoholeno está comprendido entre aproximadamente 20 y aproximadamente 65 por ciento en peso y el peso molecular medio de la cadena es de aproximadamente 1000 a aproximadamente 6000.

Desde el punto de vista de las proporciones relativas de las unidades X, Y y Z, los polímeros preferidos de la invención para uso como estabilizadores de la espuma de uretano poliéter, son aquéllos en los que  $x$  tiene un valor medio de aproximadamente 20 a aproximadamente 100,  $y$  tiene un valor medio de aproximadamente 3 a aproximadamente 30, y  $z$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 10.

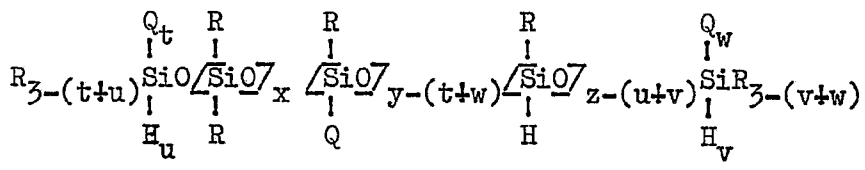
Los polímeros de la invención se preparan por cualquiera de cierto número de reacciones, dependiendo el método particular empleado principalmente de si los bloques polioxialcoholeno (E) están unidos al silicio a través de un enlace Si-C ó Si-O-C y de si el enlace entre el silicio y los grupos éter sustituidos con ciano (Q) es Si-C (es decir, cuando Q es -R'OR"-CN) ó Si-O-C (es decir, cuando Q es -O-R'OR"-CN).

Un método para proporcionar composiciones polímeras de la invención en las que los bloques polioxialcoholeno de las unidades Z y/o M' están unidos al silicio a tra-



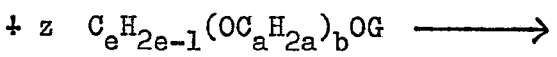
vés de enlaces Si-C, comprende la adición catalizada por platino de éteres monoolefínicos de polioxialcohileno a los fluidos Si-H de polialcohilsiloxano sustituidos con Q, abarcados por la Fórmula II dada anteriormente. A la reacción de hidrosilación se hace referencia aquí como Método A, y se ilustra por la ecuación siguiente, en la que dicho reactivo Si-H se expresa por la Fórmula II-A, como se muestra:

10 Ecuación 1:

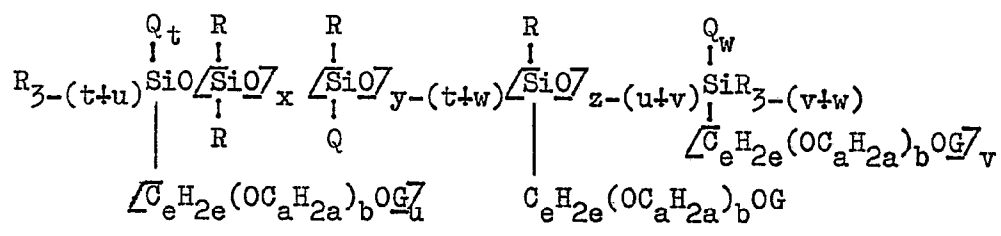


15

Fórmula II-A



20



25



en la que, como se ha definido anteriormente en esta memoria, Q es el grupo éter que contiene ciano,  $-(O)_q-R'OR''-CN$ ; R es alcoholilo; G es un grupo orgánico de coronamiento;  $-(OC_aH_{2a})-$  es una cadena de poli(oxialcoholileno) constituida por aproximadamente 20 a aproximadamente 65% en peso de oxietileno; e tiene un valor de 2 a 6; t, u, v, w, t + u y v + w tienen valores respectivos de cero o uno; t + w y u + v tienen valores respectivos de cero, uno o dos; x tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200; y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; y z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30.

Preferiblemente, el grupo monoolefínico,  $-C_eH_{2e-1}$ , del reactivo poliéter empleado en el Método A es vinilo, alilo o metalilo, siendo los reactivos bloqueados en el extremo con alilo especialmente adecuados. Un método para la preparación de tales reactivos poliéter comprende la polimerización inicial de óxido de alcoholileno con un alquenol que tiene al menos tres átomos de carbono tal como alcohol alílico para proporcionar  $HO(C_aH_{2a}O)_bC_eH_{2e-1}$  (donde e tiene un valor de al menos 3), seguida por coronamiento del grupo hidroxilo terminal con el radical orgánico G- antes citado, tal como metilo, fenilo, bencilo, acetilo, metilcarbamilo y grupos de coronamiento análogos.

Detalles adicionales concernientes al método de prepara-



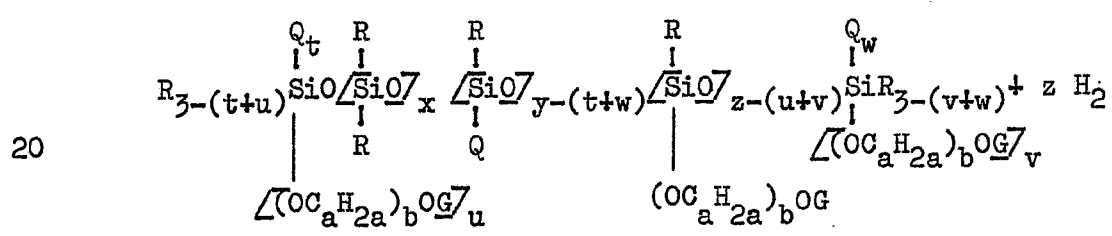
ción de tales reactivos poliéter son como se describe en las Memorias Descriptivas de Patente Británicas 1.220.471 y 1.220.472. Alternativamente, los reactivos poliéter pueden prepararse partiendo de la polimerización de óxido de alcoholeno con un alcohol tal como metanol o butanol, un alcohol aralcohílico tal como alcohol bencílico, fenol y análogos, seguida por coronamiento del grupo hidroxilo terminal del producto de la reacción con el grupo monoolefínico tal como vinilo, alilo, metalilo y análogos. De estos reactivos poliéter monoolefínicamente insaturados, son especialmente adecuados los éteres de polioxialcoholeno iniciados con alcohol alílico. Debe entenderse que la cadena de polioxialcoholeno  $-(C_aH_{2a}O)_b-$ , de los reactivos poliéter está constituida por aproximadamente 20 a aproximadamente 65% en peso de unidades oxietileno,  $-(C_2H_4O)-$ , siendo las restantes unidades oxialcoholeno oxipropileno y/u oxibutileno, como se ha descrito anteriormente en esta memoria con referencia a la naturaleza de los bloques polioxialcoholeno (E) del producto copolímero. Los diferentes tipos de unidades oxialcoholeno pueden distribuirse al azar por toda la cadena tal como cuando se polimeriza una mezcla de óxidos de alcoholeno, o bien pueden disponerse como sub-bloques tal como cuando los óxidos de alcoholeno respectivos se polimerizan secuencialmente.

Los polímeros de esta invención en los que los

bloques de polioxiálcoholeno se unen al silicio a través de un enlace Si-O-C (esto es, las composiciones abarcadas por las Fórmulas IV-A a VII-A anteriormente indicadas, en las que p es cero), se producen por la condensación catalizada del hidrógeno unido al silicio de los fluidos de hidruro de polialcohilsiloxano sustituidos con Q con el hidrógeno del grupo -OH de los reactivos de poliéter terminados en hidroxilo. A este método se hace referencia en esta memoria como Método B y se ilustra por la reacción de la ecuación 2 siguiente en la que el reactivo de hidruro citado tiene la composición media expresada por la Fórmula II-A mostrada en la ecuación 1 anterior.

Ecuación 2:

Reactivo Si-H de la Fórmula II-A + z HO-(C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>O)<sub>b</sub>G →



en la que: Q, R, G, -(OC<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>)<sub>b</sub>-, t a z, t + u, v + w, t + w y u + v tienen el significado antes citado tal como se re-

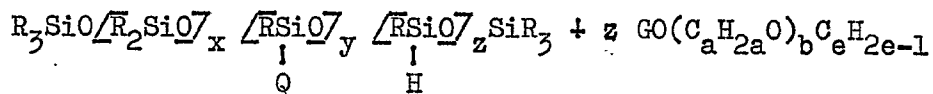


sume con referencia específica a la ecuación 1.

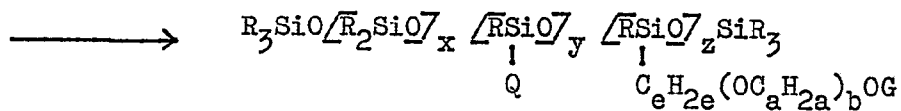
5 A partir de las ecuaciones 1 y 2, es evidente que cuando  $\underline{t}$ ,  $\underline{u}$ ,  $\underline{v}$  y  $\underline{w}$  son cero, los productos polímeros respectivos están bloqueados en los extremos por unidades M  $\left[ \text{(R)}_3\text{SiO}_{1/2} \right]$  y los productos polímeros son del tipo abarcado por la Fórmula IV, como se ilustra por las ecuaciones siguientes 1a y 2a:

Ecuación 1a:

10

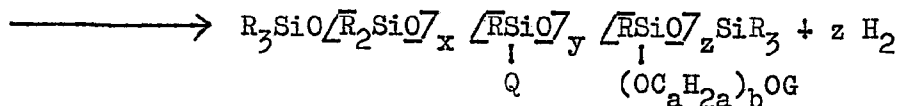
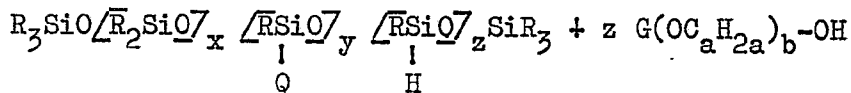


15



Ecuación 2a:

20



25

donde R, Q, G,  $\underline{x}$ ,  $\underline{y}$ ,  $\underline{z}$ ,  $\underline{a}$  y  $\underline{b}$  son como se ha definido pre-



viamente.

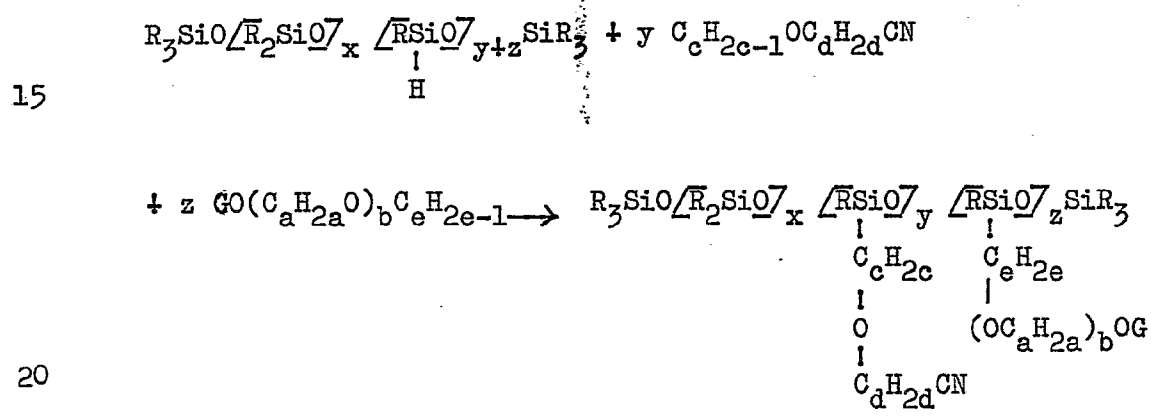
Es evidente también por las ecuaciones 1 y 2 que: (1) cuando  $\underline{t}$  y  $\underline{w}$  son ambos uno y por tanto  $\underline{u}$  y  $\underline{v}$  son cero, las unidades de bloqueo de los extremos son  $M'' \left[ (Q)(R)_2 SiO_{1/2} \right]$  y los productos polímeros son del tipo abarcado por la Fórmula V; (2) cuando  $\underline{t}$  y  $\underline{w}$  son ambos cero y  $\underline{u}$  y  $\underline{v}$  son ambos uno, las unidades de bloqueo de los extremos son  $M' \left[ (E)(R)_2 SiO_{1/2} \right]$  y los copolímeros están dentro del alcance de la Fórmula VI; (3) cuando  $\underline{t}$  y  $\underline{v}$  son ambos uno y por tanto  $\underline{u}$  y  $\underline{w}$  son cero, los copolímeros están bloqueados en los extremos por diferentes unidades monofuncionales ( $M'$  y  $M''$ ) como se ha definido por la Fórmula VII; y (4) cuando la suma  $\underline{t} + \underline{u} + \underline{v} + \underline{w}$  es uno, los copolímeros tienen también diferentes unidades de bloqueo de los extremos, esto es, una combinación de  $M$  y  $M'$  ó  $M''$ .

Cuando el grupo éter sustituido con ciano  $\left[ (O)_q - R'OR'' - CN \right]$ , expresado también en esta memoria como  $\left[ (O)_q C_c H_{2c} O C_d H_{2d} - CN \right]$  de las unidades  $Y$  y/o  $M''$  de los polímeros de esta invención está unido al silicio por un enlace Si-C, esto es, cuando  $q$  es cero, los polímeros se pueden preparar también por el método que comprende la adición catalizada por platino de hidruros de polialcoholesiloxano o hidruros de polialcoholesiloxano sustituidos con poliéter a éteres de cianoalcohilo monocolefínicos



que tienen la fórmula  $C_c H_{2c-1} O C_d H_{2d} CN$ , donde  $c$ , como se ha definido previamente, tiene un valor de 3 a 8, y  $d$  tiene un valor de 2 a 4. Por ejemplo, de acuerdo con una realización de este método, a la que se hace referencia en esta memoria como Método C, la hidrosilación del éter de cianoalcohol monoolefínico se lleva a cabo concurrentemente con la hidrosilación de reactivos poliéter bloqueados monoolefínicamente en los extremos como se ilustra por la ecuación 3 siguiente en la que el reactivo Si-H es el abarcado por la Fórmula III anterior.

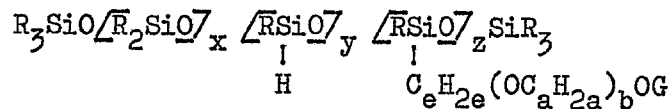
Ecuación 3:



Debe entenderse que la reacción de la ecuación 3 puede llevarse a cabo también por hidrosilación en primer lugar de  $z$  moles del reactivo poliéter para proporcionar un compues-



to intermedio que tiene la composición media



5

que se hace reaccionar luego con y moles del éter de cianoalcoholo monoolefínico para proporcionar el producto que se indica en la ecuación 3.

10

De acuerdo con todavía otra realización del Método G, el fluido de hidruro de polialcohilsiloxano que se muestra en la ecuación 3 se hace reaccionar inicialmente con y moles del éter de cianoalcoholo monoolefínico seguido por la reacción del hidruro de polialcohilsiloxano intermedio modificado con cianoalcoxialcoholo con z moles de, o bien el reactivo de poliéter monoolefínicamente insaturado que se muestra en la ecuación 1, o el reactivo de poliéter terminado en hidroxilo que se muestra en la ecuación 2. Esta secuencia de reacciones se ilustra por las ecuaciones 3a-3c, en las que el éter de alil-2-cianoetilo se muestra como ejemplo del reactivo que contiene el grupo ciano:

15

20

25







5 lpreviamente. Cuando R es metilo y los reactivos de poliéter son  $GO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_mCH_2CH=CH_2$  y  $GO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-H$ , los productos polímeros de las ecuaciones 3b y 3c tienen las composiciones medias que se muestran anteriormente en esta memoria por las Fórmulas VIII y IX, respectivamente.

10 Cuando los grupos éter sustituidos con ciano,  $-(O)_q-R'OR''-CN$ , de los copolímeros en bloque siloxano-poliolxilcohileno de esta invención son grupos cianoalcoxi-  
15 alcoxi, esto es, cuando  $q$  es uno, los polímeros se preparan por el método que comprende la condensación por el hidrógeno de los grupos Si-H y HO-C derivados respectivamente de hidruros de polialcohilsiloxano y éteres de hidroxialcohol-cianoalcoholo que tienen la fórmula  $HO-C_cH_{2c}-O-C_dH_{2d}-$   
20  $-CN$ , en la que el valor de  $c$ , como se ha definido previamente, es de 3 a 8, y el valor de  $d$  es de 2 a 4. De acuerdo con una realización de este método, al que se hace referencia en esta memoria como Método D, la reacción de condensación se lleva a cabo simultáneamente con la condensación por el hidrógeno de Si-H del hidruro de polialcohol-siloxano y HO-C de los reactivos de poliéter terminados en hidroxilo, como se muestra por la ecuación 4 siguiente en la que el reactivo Si-H es también abarcado por la Fórmula  
25 III.

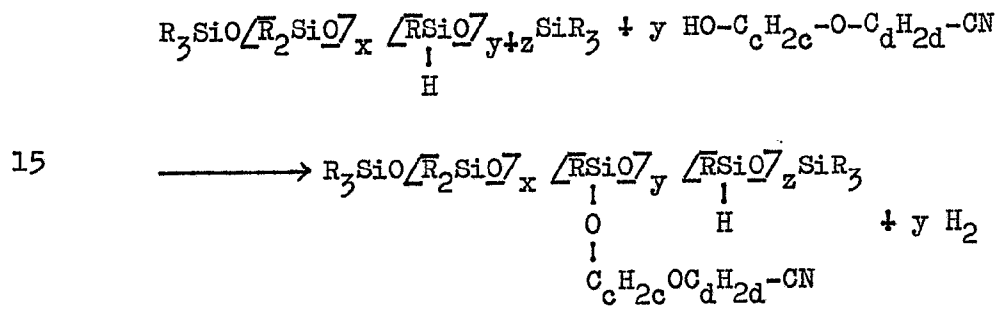




de polialcohilsiloxano se hace reaccionar parcialmente en primer lugar con  $y$  moles del reactivo de éter que contiene el grupo ciano, seguido por la reacción del fluido Si-H intermedio modificado con cianoalcoxialcoxi con  $z$  moles del reactivo poliéter monoolefinicamente insaturado que se indica en la ecuación 1 ó del reactivo poliéter terminado en hidroxilo que se indica en la ecuación 2. Esta secuencia de reacciones se ilustra por las ecuaciones siguientes 4a-4c:

10

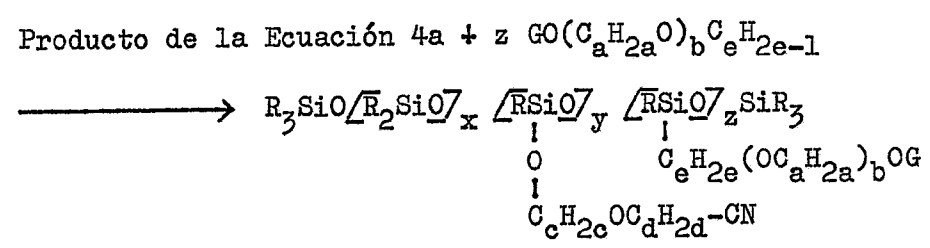
Ecuación 4a:



15

Ecuación 4b:

20

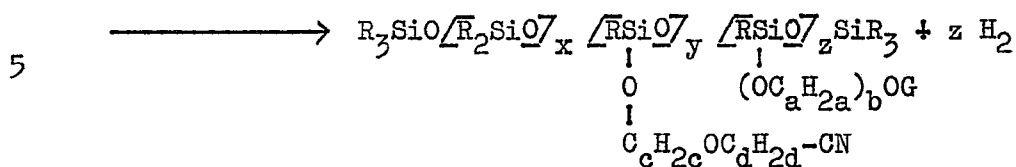


25



Ecuación 4c:

Producto de la Ecuación 4a + z G(OC<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>)<sub>b</sub>-OH

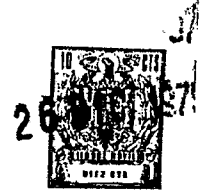


10 donde R, G, a, b, c, d, e, x, y, y z son como se ha definido previamente. Cuando R es metilo, y el reactivo de éter que contiene el grupo ciano es éter de 3-hidroxi-propil 2-cianoetilo (y por tanto c es tres y d es dos), y los reactivos poliéter son GO(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> y GO(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-H, los productos polímeros de las

15 ecuaciones 4b y 4c tienen las composiciones que se muestran anteriormente en esta memoria por las Fórmulas X y XI, respectivamente.

20 Las reacciones de hidrosilación ilustradas por las ecuaciones 1, 1a, 3, 3a, 3b y 4b, que comprenden globalmente la adición de Si-H a los respectivos grupos monoclefínicos de los reactivos de poliéter y monoéter sustituido con ciano, se efectúan en presencia de un catalizador de platino. Es particularmente efectivo el platino en la forma de ácido cloroplatínico disuelto, si se

25 desea, en un disolvente tal como tetrahidrofurano, etanol,



butanol o disolventes mixtos tales como etanol-éter dimet-  
lico de etilenglicol. Debe entenderse, sin embargo, que  
otros derivados de platino que se conocen en la técnica co-  
mo catalizadores de hidrosilación pueden utilizarse también  
5 como los preparados de acuerdo con el método de la Patente  
de los EE.UU. Nº 3.220.972. El platino está presente en una  
cantidad catalítica tal como, por ejemplo, de aproximada-  
mente 5 a aproximadamente 400 partes por millón en peso (p.  
p.m.) del peso combinado del reactivo que contiene silicio  
10 y el reactivo orgánico. La concentración más usual de plati-  
no es de aproximadamente 25 a aproximadamente 300 p.p.m.  
Las temperaturas de reacción adecuadas están comprendidas  
entre aproximadamente la temperatura ambiente (20°C) y  
aproximadamente 200°C, y más usualmente están compremdi-  
15 das entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 160°C.

Las reacciones de condensación ilustradas por  
las ecuaciones 2, 2a, 3c, 4, 4a y 4c que comprenden glo-  
balmente la reacción del hidrógeno silánico (Si-H) y el hi-  
drógeno de los grupos -OH del reactivo poliéter terminado  
20 en hidroxilo y el reactivo de éter de hidroxialcohol-cia-  
noalcohol, son favorecidas por una diversidad de catali-  
zadores tales como derivados orgánicos de estaño, platino  
y otros metales de transición. Son especialmente adecuados  
derivados orgánicos de estaño tales como carboxilatos de  
25 estaño que están ilustrados típicamente por octoato estannoso,

26



5 gleato estannoso, laurato estannoso y dilaurato de dibu-  
tilestaño. Estos catalizadores se emplean en cantidades de  
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, y usualmente no  
más de aproximadamente 2, por ciento en peso, basado en el  
peso total de los reactivos. Las reacciones de condensa-  
ción Si-H/HO-C se efectúan a temperaturas de aproximada-  
mente 60°C a aproximadamente 150°C, y más usualmente de  
aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C.

10 Las diversas reacciones de las ecuaciones 1 a  
4c se llevan a cabo usualmente empleando los reactivos or-  
gánicos (esto es, el poliéter y el éter sustituido con cia-  
no) en cantidades al menos suficientes para reaccionar con  
una proporción predeterminada del hidrógeno unido al sili-  
cio del reactivo de Si-H. Desde el punto de vista de una  
15 reacción más efectiva y más completa del hidrógeno siláni-  
co, los reactivos orgánicos se emplean usualmente en exceso  
con respecto a los requisitos estequiométricos. En aquellas  
reacciones (ecuaciones 1, 1a, 2, 2a, 3b, 3c, 4b y 4c) en  
las que los grupos Si-H deben hacerse reaccionar completa-  
20 mente con sólo uno de los reactivos orgánicos para formar  
el polímero final deseado, el reactivo orgánico puede em-  
plearse en cantidades de hasta 100 o más por ciento en mo-  
les de exceso. En el caso del reactivo poliéter, sin embar-  
go, usualmente no se utiliza más de aproximadamente un 50  
25 por ciento en moles de exceso. Por el contrario, cuando el



reactivo de Si-H se hace reaccionar parcialmente al principio con uno de los reactivos orgánicos como se indica, por ejemplo, por las ecuaciones 3a y 4a, o bien se hace reaccionar con los reactivos poliéter y éter sustituido con ciano concurrentemente como se indica por las ecuaciones 3 y 4, los reactivos orgánicos se emplean en una cantidad justamente suficiente para satisfacer los requisitos estequiométricos predeterminados de la reacción deseada o sólo se utiliza un pequeño exceso tal como hasta aproximadamente 50 (p.ej., 20 a 30) % en moles. Con respecto a las reacciones de hidrosilación de las ecuaciones 3 y 3a, usualmente es deseable emplear el éter monoolefínico de cianoalcohol en exceso con respecto a la reacción estequiométrica deseada teniendo en cuenta la tendencia de tales reactivos a sufrir isomerización y reducción. Por ejemplo, el reactivo éter de alil 2-cianoetilo que se muestra en la ecuación 3a puede sufrir isomerización y reducción en presencia de Si-H y catalizador de platino para formar los respectivos subproductos,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

Las reacciones de hidrosilación y condensación pueden llevarse a cabo en ausencia o presencia de un disolvente. Disolventes ilustrativos son cualesquiera de los siguientes, empleados individualmente o en combinación entre si: los hidrocarburos aromáticos normalmente líquidos



tales como benceno, tolueno y xileno; alcoholes tales como n-propanol e isopropanol; éteres; alcoholes-éter; y otros disolventes análogos no polares o polares. Una vez completadas las respectivas reacciones de hidrosilación y condensación, cualquier éter monoolefínico de cianoalcoholo sin reaccionar (con inclusión de los subproductos derivados del mismo) o éter de hidroxialcohol-cianoalcoholo sin reaccionar, o cualquier disolvente orgánico empleado en la preparación del polímero, puedan eliminarse por técnicas de separación convencionales para obtener el producto final que comprende las composiciones polímeras de la invención. Debe entenderse, sin embargo, que alguna porción o la totalidad del disolvente y de los reactivos en exceso con inclusión de los subproductos de los mismos y el reactivo poliéter puede quedar en el producto, y que tales composiciones polímeras diluidas están dentro del alcance y pueden utilizarse de acuerdo con las enseñanzas de esta invención. En las reacciones de hidrosilación, la eliminación o neutralización del catalizador de ácido cloroplatínico es usualmente deseable para una estabilidad del producto a largo plazo. La neutralización se efectúa fácilmente por adición de bicarbonato de sodio a la mezcla de reacción seguida por filtración de la suspensión resultante para eliminar el agente de neutralización y los residuos de platino.

Los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con Q abarcados por las Fórmulas II y II-A y empleados en las reacciones de las ecuaciones 1, 1a, 2, 2a, 3b, 3c, 4b y 4c, se producen a su vez por cualquiera de cierto número de métodos. Globalmente, los métodos empleados para proporcionar tales composiciones de Si-H sustituidas con ciano comprenden el uso de diversas combinaciones de los reactivos precursores que se describen a continuación como fuente de las unidades siloxi o grupos Q indicados:

(a) Hexaalcohildisiloxanos,  $R_3SiOSiR_3$ , en los que las unidades de bloqueo de los extremos son  $R_3SiO_{1/2}$ , esto es, en los que t, u, v y w de las Fórmulas II y II-A son cero.

(b) Di[cianoalcoxialcohol]tetraalcohildisiloxanos,  $(NC-R''OR')(R)_2SiOSi(R)_2(R'OR''-CN)$ , en los que las unidades de bloqueo de los extremos son  $(NC-R''OR')(R)_2SiO_{1/2}$ , esto es, en los que t y w de las Fórmulas II y II-A son ambos uno. Tales reactivos se preparan a su vez por hidrólisis de  $(NC-R''OR')(R)_2SiX_2$ , donde  $X_2$  es cloro o bromo, empleando aproximadamente un mol de agua por cada dos moles de haluro.

(c) Dihidrogenetetraalcohildisiloxanos,  $(H)(R)_2-SiOSi(R)_2(H)$ , en los que las unidades de bloqueo de los extremos son  $(H)(R)_2SiO_{1/2}$ , esto es, en los que u y v de las



Fórmulas II y II-A son ambos uno.

(d) Polímeros de dialcohilsiloxano cíclicos,  $\langle R_2SiO \rangle_h$ , en los que h tiene usualmente un valor medio de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, como la fuente de las unidades difuncionales de dialcohilsiloxi (X),  $R_2SiO_{2/2}$ .

(e) Polímeros de dialcohilsiloxano bloqueados con trialcohilo en los extremos,  $R_3SiO(R_2SiO)_rSiR_3$ , en los que r tiene un valor medio de al menos dos y usualmente no es mayor que aproximadamente 10, como la fuente de las unidades de bloqueo de los extremos,  $R_3SiO_{1/2}$ , y como fuente de las unidades dialcohilsiloxi (X),  $R_2SiO_{2/2}$ .

(f) Polímeros de cianoalcoxialcohol-alcohilsiloxano como la fuente de las unidades  $RSiO_{2/2}$  abarcadas  $\begin{matrix} | \\ R'OR''CN \end{matrix}$

por Y donde, como se ha definido previamente, R' es el radical alcoholeno divalente,  $-C_cH_{2c}-$ , teniendo c un valor de 3 a 8 y R'' es alcoholeno divalente,  $-C_dH_{2d}-$ , teniendo d un valor de 2 a 4. Estos polímeros se forman por la hidrólisis de cianoalcoxialcoholidiclorosilanos,  $NC-R''OR'-Si(R)Cl_2$ , seguida por la deshidratación-ciclisación catalizadas por las bases del producto hidrolizado para formar productos cíclicos que tienen la fórmula,  $\langle NC-R''OR''-Si(R)O \rangle_w$ , siendo el valor medio de w 3 ó más.

(g) Cianoalcoxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxanos,  $\langle (NC-R''OR') (R)SiO \rangle \langle (R)_2SiO \rangle_3$ , como la fuente de



5 las unidades X y de las unidades  $(NC-R''OR')(R)SiO_{2/2}$   
 abarcadas por Y. Tales compuestos cíclicos se producen a  
 su vez por la reacción de hidrosilación catalizada por  
 platino entre hidrogenheptaalcoholciclotetrasiloxanos,  
 $\angle(H)(R)SiO\angle(R)_2SiO\angle_3$ , y los éteres monoolefínicos de  
 cianoalcoholo definidos más adelante como reactivo (i).

10 (h) Fluidos de hidruro de alcohol siloxano po-  
 límeros que tienen un contenido de Si-H suficiente para  
 proporcionar de aproximadamente 200 a aproximadamente 372  
 $cm^3$  de hidrógeno por gramo, como la fuente de  $RSiO_{2/2}$ ,  
 $\begin{matrix} | \\ H \end{matrix}$

esto es, las unidades Z $\alpha$  de la Fórmula II.

15 (i) Eteres monoolefínicos de cianoalcoholo,  
 $C_cH_{2c-1}OC_dH_{2d}CN$ , en los que  $c$  es de 3 a 8 y  $d$  es de 2 a  
 4 como la fuente de  $NC-R''OR'$ - de las unidades  $NC-R''OR'$ -  
 $-Si(R)O_{2/2}$  abarcadas por Y, donde R' y R'' se muestran más  
 particularmente como los radicales alcoholeno divalentes,  
 $-C_cH_{2c}-$  y  $-C_dH_{2d}-$ , respectivamente.

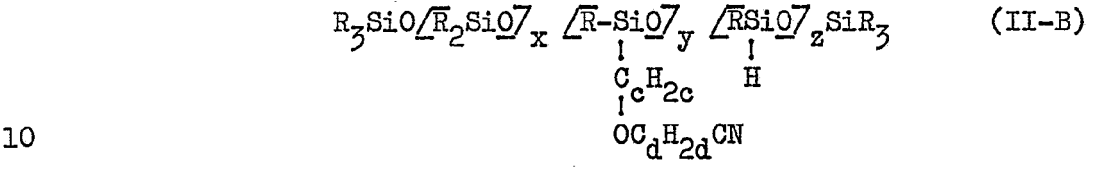
20 (j) Eteres de hidroxialcohol-cianoalcoholo,  
 $NC-R''OR'-OH$ , como la fuente de los grupos  $NC-R''OR'-O-$  de  
 las unidades  $NC-R''OR'-O-Si(R)O_{2/2}$  abarcadas por Y, donde  
 R' y R'' se expresan también más particularmente como los  
 radicales alcoholeno divalentes arriba definidos,  $-C_cH_{2c}-$   
 y  $-C_dH_{2d}-$ , respectivamente.

25 De las Fórmulas II y II-A se deduce evidente-

26 DIC. 1975



mente que, cuando todos y cada uno de t, u, v y w son  
 cero e Y tiene la fórmula unitaria (NC-R''OR')(R)SiO<sub>2</sub>/2,  
 los fluidos de Si-H sustituidos con ciano tienen la com-  
 posición media abarcada por la Fórmula II-B siguiente en  
 5 la que R' y R'' se expresan como -C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>- y -C<sub>d</sub>H<sub>2d</sub>-, res-  
 pectivamente:



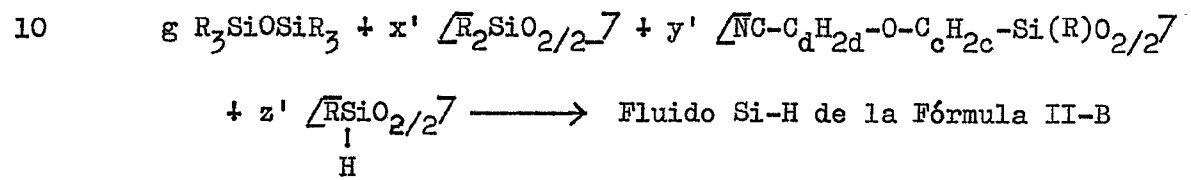
donde: R, como se ha definido previamente, es alcoholo  
 que tiene de uno a diez átomos de carbono y preferible-  
 mente es alcoholo inferior; c tiene un valor de 3 a 8; d  
 15 tiene un valor de 2 a 4; x tiene un valor medio de aproxi-  
 madamente 10 a aproximadamente 200; y tiene un valor me-  
 dio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; y z tie-  
 ne un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente  
 30. Las composiciones abarcadas por la fórmula II-B se  
 20 emplean adecuadamente para proporcionar copolímeros de  
 la invención como se ilustra por las ecuaciones 3b y 3c  
 dadas anteriormente.

Un método para preparar las composiciones  
 abarcadas por la Fórmula II-B comprende la equilibración  
 25 de diversas combinaciones de los reactivos (a) y (d)-(h).

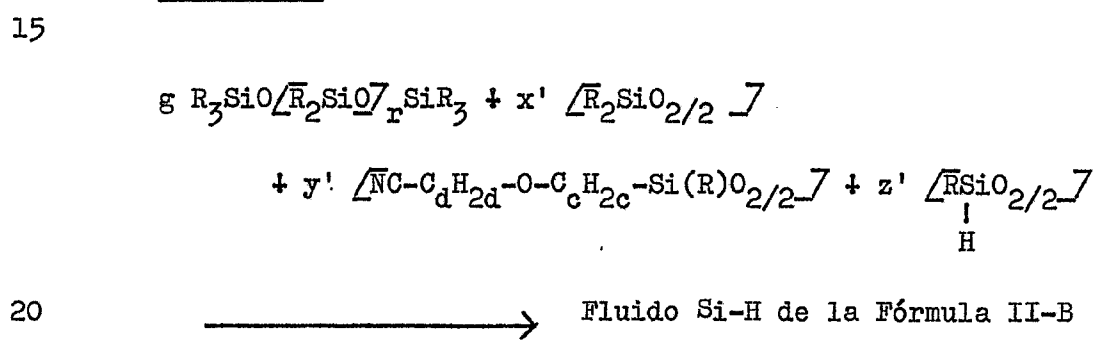


5 Son ilustrativas las reacciones de las ecuaciones 5 y 6 siguientes que comprenden la equilibración de los reactivos (a) ó (e), (d), (f) y (h), y en las que los reactivos polímeros (d), (f) y (h) se muestran, por conveniencia, simplemente como las unidades siloxi que aquellos proporcionan al producto de reacción equilibrado.

Ecuación 5:



Ecuación 6:



25 En las ecuaciones 5 y 6 anteriores y en otras ecuaciones que se dan más adelante, g representa el número real de moles del reactivo indicado, y  $\underline{x}'$ ,  $\underline{y}'$  y  $\underline{z}'$  representan el

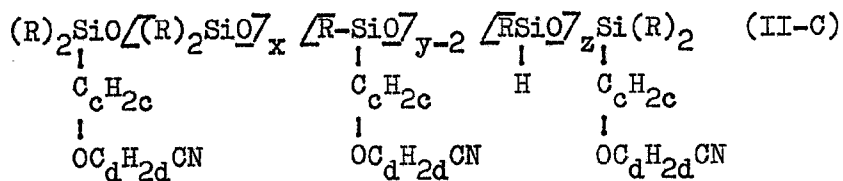




Es evidente que en los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con cianoalcoxialcoholo producidos por la reacción de la ecuación 7, la proporción x:y será por supuesto 3:1, correspondiente a la proporción de las unidades X e Y presentes en el reactivo (g). La proporción x:y puede ajustarse por encima o por debajo de 3:1, según se desee, efectuando la reacción de la ecuación 7 en presencia del reactivo (d) como fuente adicional de las unidades X, aumentando así la proporción por encima de tres, o por el empleo de una proporción apropiada del reactivo (f) como fuente adicional de las unidades Y, (NC-R"OR')(R)SiO<sub>2</sub>/2, disminuyendo así la proporción a menos de tres.

Con referencia adicional a las Fórmulas generales II y II-A, es evidente que cuando t y w son ambos uno y Q es cianoalcoxialcoholo, los fluidos de Si-H tienen la composición media representada por la Fórmula II-C siguiente en la que los grupos cianoalcoxialcoholo se expresan como NC-C<sub>d</sub>H<sub>2d</sub>-O-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>-.

20



25

en la que R, c, d, x, y y z son como se ha definido pre-

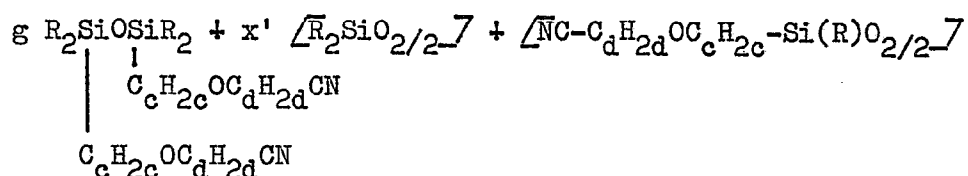


197

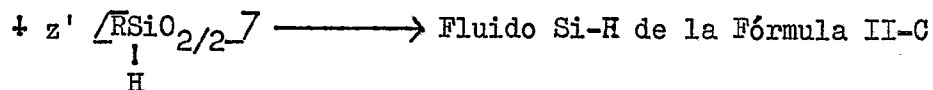
5 viamente tal como se resume con referencia específica a  
 la Fórmula II-B. Tales composiciones se emplean para pro-  
 porcionar los copolímeros polisiloxano-polioxialcoholeno  
 sustituidos con cianoalcoxialcoholo comprendidos dentro  
 del alcance de la Fórmula V-A (en la que  $q$  es cero) por  
 aplicación de las reacciones de las ecuaciones 1 y 2 an-  
 10 teriores. Las composiciones de Si-H definidas por la Fór-  
 mula II-C se proporcionan a su vez efectuando las reac-  
 ciones de equilibración de las ecuaciones 5-7 en presen-  
 cia del reactivo (b) en lugar de los reactivos (a) y/o  
 (e), como se ilustra por la modificación siguiente de la  
 ecuación 5.

Ecuación 8:

15



20



25

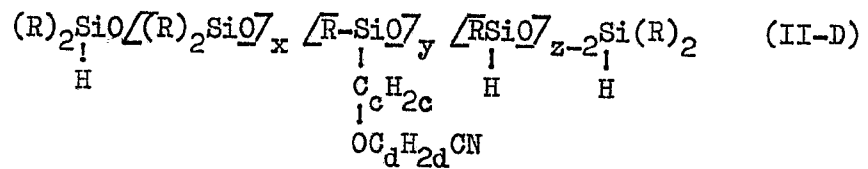
Cuando  $y$  de la Fórmula II-C es dos, es evidente que los  
 grupos cianoalcoxialcoholo están presentes exclusivamente  
 en las unidades monofuncionales (M<sup>''</sup>) de bloqueo de los ex-

2E 710



temos, y que tales composiciones se proporcionan efectuando la reacción de la ecuación 8 en ausencia de la fuente cíclica de las unidades Y, esto es, en ausencia del reactivo (f).

5 Con referencia adicional a las Fórmulas generales II y II-A, es evidente que cuando u y v son ambos uno y Q es cianoalcoxialcohilo, los fluidos de Si-H tienen la composición media representada por la Fórmula siguiente II-D en la que los grupos cianoalcoxialcohilo se expresan como NC-C<sub>d</sub>H<sub>2d</sub>-O-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>-:



15 en la que R, c, d, x, y y z son también como se ha resumido con referencia específica a la Fórmula II-B. Tales composiciones se emplean, por ejemplo, para proporcionar los copolímeros polisiloxano-polioxialcohileno sustituidos con cianoalcoxialcohilo comprendidos dentro del alcance de la

20 Fórmula VI-A por aplicación de las reacciones de las ecuaciones 1 y 2. Las composiciones de Si-H definidas por la Fórmula II-D se proporcionan a su vez efectuando las reacciones de equilibración de las ecuaciones 5-7 en presencia

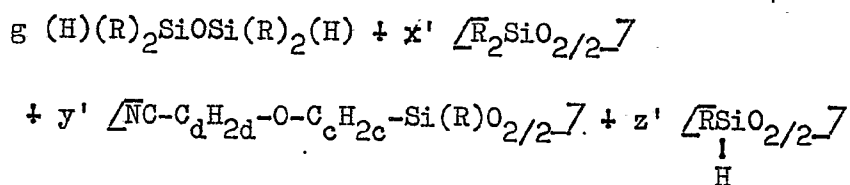
25 del reactivo (c) en lugar de los reactivos (a) y/o (e), co-

26 01 1975

como se ilustra por la modificación siguiente de la ecuación 5:

Ecuación 9:

5



10

—————> Fluido Si-H de la Fórmula II-D

15

En los copolímeros abarcados por la Fórmula VI-A en la que z es dos, los reactivos de Si-H empleados para proporcionar tales copolímeros no contendrán unidad Z alguna  $\text{[(H)(R)SiO}_{2/2}\text{]}$  y se preparan efectuando la reacción de la ecuación 9 en ausencia del reactivo (h).

20

Para proporcionar los fluidos de Si-H por las reacciones en un solo paso de las ecuaciones 5 a 9, no son adecuadas las condiciones de reacción de equilibración catalizadas por las bases, teniendo en cuenta la sensibilidad a las bases de los grupos Si-H. Por tanto, las reacciones de equilibración de las ecuaciones 5 a 9 son favorecidas por catalizadores ácidos. Catalizadores adecuados para este fin son el ácido trifluorometilsulfónico ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )

25



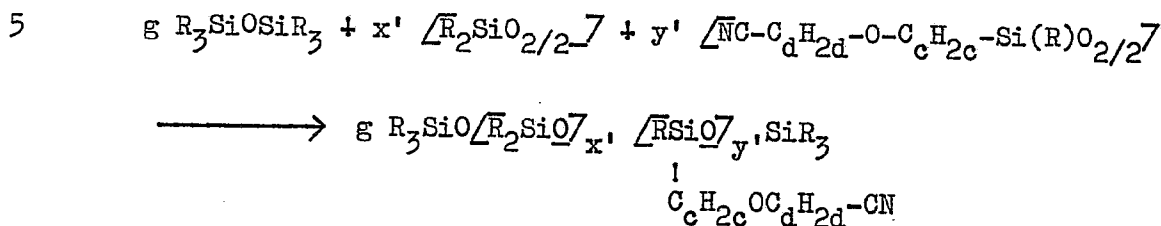
y ácido sulfúrico concentrado (93-98% en peso). El catalizador se emplea usualmente en una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% en peso, basado en el peso total de los reactivos. Las reacciones de equilibrio catalizadas por ácidos se llevan a cabo usualmente con agitación mecánica vigorosa a temperaturas comprendidas dentro del intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 120°C, al menos hasta que la mezcla de reacción se vuelve homogénea. Cuando se realiza la reacción a temperaturas de aproximadamente 20°C a aproximadamente 50°C, usualmente se proporciona una velocidad de reacción satisfactoria. Una vez completada la reacción, el producto de la reacción se neutraliza con una base tal como bicarbonato de sodio y se filtra, añadiéndose a veces un hidrocarburo líquido tal como xileno o tolueno o un coadyuvante de filtración para facilitar la filtración. Cuando se utiliza un diluyente, éste se separa convenientemente del producto de la reacción por evaporación rotativa a vacío.

Además de las reacciones en un solo paso de las ecuaciones 5 a 9, los hidruros de cianoalcoxialcohol-polialcoholisiloxano abarcadas por las Fórmulas generales II y II-A se pueden preparar también de una manera escalonada. Por ejemplo, la reacción global de la ecuación 5 puede efectuarse por la siguiente secuencia de reaccio-

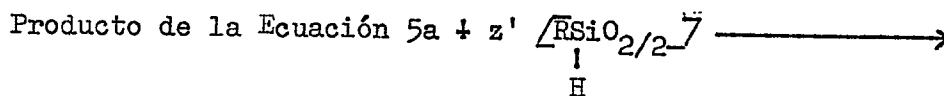


nes:

Ecuación 5a:



10 Ecuación 5b:



$\longrightarrow$  Fluido Si-H de la Fórmula II-B

15

En vista del hecho de que el reactivo de Si-H no se usa en la reacción de la ecuación 5a, ésta puede efectuarse en presencia de catalizadores de equilibración alcalinos convencionales útiles en la preparación de polialcohilsiloxanos no modificados. Ilustrativos de tales catalizadores alcalinos son silanolato de potasio, hidróxido de cesio y silanolato de tetrametilamonio. Tales activadores se emplean usualmente en concentraciones de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 p.p.m. basadas en el peso total de los

20

25 reactivos. La temperatura a la que la reacción de equilibra-



5 ción catalizada por las bases de la ecuación 5a se lleva  
 a cabo depende en gran parte del catalizador empleado.  
 Así, cuando se usa silanolato de tetrametilamonio, las  
 temperaturas de reacción adecuadas son de aproximadamente  
 75°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproxi-  
 10 madamente 80°C a aproximadamente 90°C. Los otros catali-  
 zadores alcalinos requieren usualmente temperaturas más  
 altas tales como de aproximadamente 150°C a aproximadamen-  
 te 200°C. La reacción ulterior del producto de la ecua-  
 ción 5a para introducir las unidades  $\text{RSiO}_2/2$ , como se  
 muestra por la ecuación 5b, se rea- H  
 liza en presencia de un catalizador de equilibración ácido  
 como se describe con referencia específica a las reaccio-  
 nes de las ecuaciones 5 a 9.

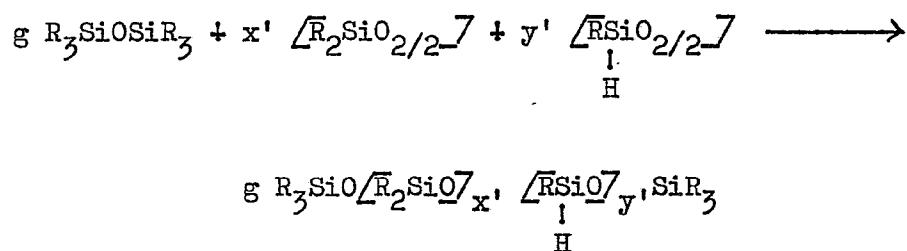
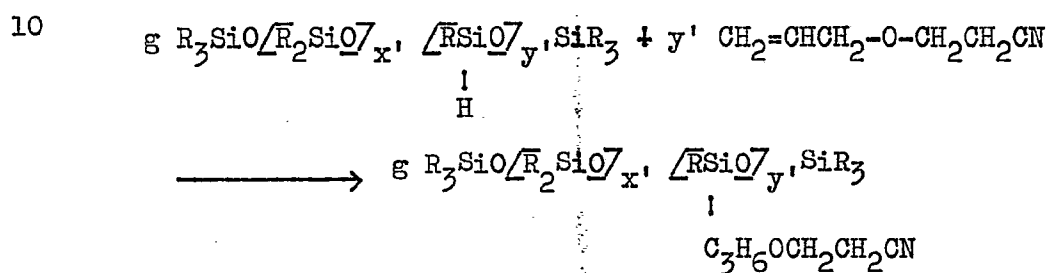
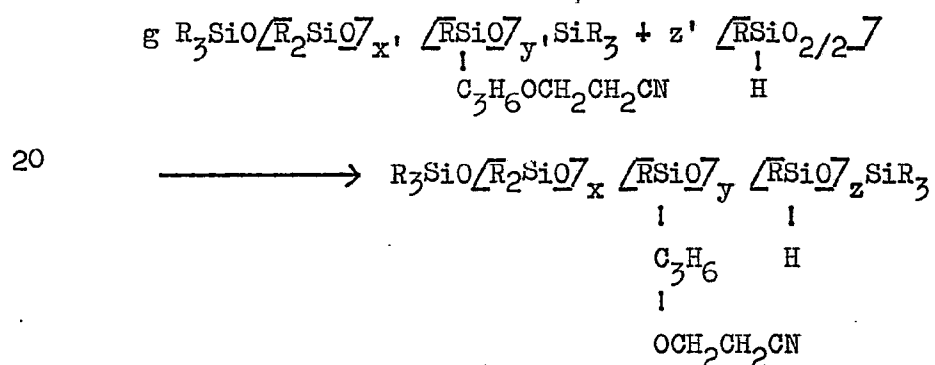
15 Una tercera ruta para los hidruros de ciano-  
 alcoxialcohol-polialcohilsiloxano abarcados por la Fórmula  
 II-B comprende el uso de los éteres monoolefínicos de ciano-  
 alcoholo descritos arriba como sustancia reaccionante  
 (i), como fuente de los grupos cianoalcoxialcoholo, como  
 20 se ilustra por la siguiente secuencia de reacciones en la  
 que se muestra el éter de alil-2-cianoetilo como el reac-  
 tivo de éter que contiene el grupo ciano:

25





197

Ecuación 10a:Ecuación 10b:Ecuación 10c:

La reacción de la ecuación 10a se efectúa en presencia de

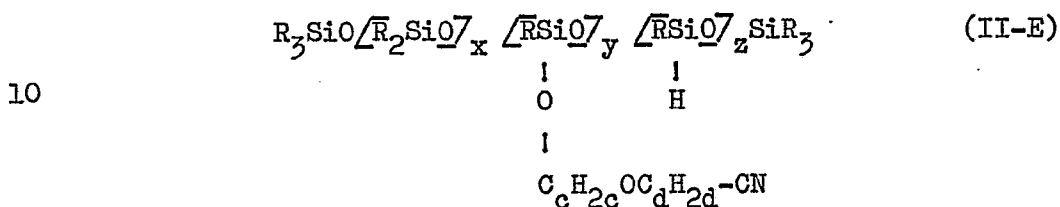


5 catalizadores de equilibración ácidos tales como ácido  
trifluorometilsulfónico y ácido sulfúrico, a temperatu-  
ras usualmente de aproximadamente 20°C a aproximadamente  
50°C. La reacción de la ecuación 10b está catalizada por  
10 platino y se efectúa en las condiciones descritas con  
referencia específica a las reacciones de hidrosilación  
representadas, por ejemplo, por la ecuación 1. La reac-  
ción de la ecuación 10c está catalizada por los ácidos y  
se lleva a cabo en las condiciones descritas con referen-  
15 cia a las ecuaciones 5 a 9, empleando un catalizador de  
equilibración ácido. Antes de la reacción adicional del  
fluido intermedio proporcionado por la ecuación 10b, sin  
embargo, es deseable separar cualquier éter de alil-ciano-  
alcoholo sin reaccionar o derivados isomerizados del mis-  
20 mo, con objeto de minimizar cualquier tendencia de tales  
compuestos a reaccionar con el catalizador ácido empleado  
en la reacción de la ecuación 10c. Debe entenderse que,  
en lugar de introducir las unidades  $\text{RSiO}_{\frac{2}{2}}$  en dos etapas  
25 (ecuaciones 10a y 10c), tales unidades pueden introducir-  
se durante la reacción de la ecuación 10a en una cantidad  
predeterminada suficiente para proporcionar la cantidad  
total deseada ( $y'+z'$ ) seguida por la reacción parcial de  
los grupos Si-H con  $y'$  moles del reactivo éter monoolefí-  
nico de cianoalcoholo. Esta última realización se ilustra



por la reacción de hidrosilación de la ecuación 3a anterior.

Con referencia adicional a las Fórmulas generales II y II-A, es evidente que cuando  $\underline{t}$  a  $\underline{w}$  son cero y Q es cianoalcoxialcoxi, los fluidos de Si-H tienen la composición media representada por la Fórmula II-E siguiente,



15 donde R,  $\underline{c}$ ,  $\underline{d}$ ,  $\underline{x}$ ,  $\underline{y}$  y  $\underline{z}$  son también como se resume con referencia específica a la Fórmula II-B. Tales fluidos de Si-H se preparan por métodos que comprenden la condensación de hidrógeno silánico e hidrógeno de los grupos HO-C de los éteres de hidroxialcohol-cianoalcohol,

20 HO-C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>-O-C<sub>d</sub>H<sub>2d</sub>-CN, descritos arriba como reactivo (j), como la fuente de los grupos cianoalcoxialcoxi. Un tal método es como se ha ilustrado por la reacción de la ecuación 4a, que como se ha descrito previamente aquí, es promovida usualmente por catalizadores que comprenden estaño tales como octoato estannoso. Como ilustración específica,

25 los hidruros de polimetilsiloxano sustituidos con cianoeto-



26 11 1975



bloque de polisiloxano-polioxialcoholeno abarcados por las Fórmulas X y XI por las respectivas reacciones de hidrosilación y condensación de hidrógeno de las ecuaciones 1 y 2 empleando, como reactivos de poliéter, los éteres de poli-(oxietilen-oxipropileno) arriba descritos bloqueados en los extremos con alilo y terminados en hidroxilo,  $GO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_mCH_2CH=CH_2$  y  $GO(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-H$ , respectivamente.

Los hidruros de polialcoholilsiloxano sustituidos con cianoalcoxialcoholo y con cianoalcoxialcoxi que tienen la composición media expresada por la Fórmula II (con inclusión de las Fórmulas II-A a II-E) se describen y reivindican en la solicitud de patente de EE.UU. de los mismos autores, asimismo pendiente, Nº de Serie 536.874, presentada concurrentemente con la prioritaria de la presente solicitud española titulada "Hidruros de Ciano-Eter Polialcoholilsiloxano".

Los copolímeros de cianoalcoxialcohol- y cianoalcoxialcoxi-siloxano-polioxialcoholeno abarcados por la Fórmula I y los correspondientes fluidos de Si-H abarcados por la Fórmula II, son normalmente composiciones líquidas y, como se ha descrito previamente, comprenden mezclas de especies polímeras que difieren en peso molecular, en contenidos de poliéter y siloxano y en número relativo de unidades monómeras. Debe entenderse también que dos o



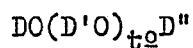
más copolímeros en bloque o dos o más fluidos de Si-H que  
tengan una composición media particular abarcada por las  
Fórmulas respectivas I y II pueden mezclarse en propor-  
ciones relativas adecuadas para ajustar los valores me-  
5 dios de  $\underline{x}$ ,  $\underline{y}$  y  $\underline{z}$ , según se desee. Por ejemplo, un copolí-  
mero en bloque en el que  $\underline{y}$  tiene un valor medio de apro-  
ximadamente 45 puede mezclarse con aproximadamente una  
proporción equimolar de otra composición en la que  $\underline{y}$  tie-  
ne un valor medio de aproximadamente 15 para proporcionar  
10 un copolímero en el que  $\underline{y}$  tiene un valor medio de aproxi-  
madamente 30. Debe entenderse también que un pequeño por-  
centaje (por término medio, usualmente aproximadamente 15%  
en moles o menos) de los bloques de polioxialcohileno de  
los copolímeros de la invención pueden comprender grupos  
15 residuales terminados en hidroxilo sin coronamiento, in-  
troducidos con los reactivos de éter de polioxialcohile-  
no.

Los nuevos copolímeros de siloxano-polioxial-  
cohileno sustituidos con cianoalcoxialcohilo y cianoalcoxi-  
20 alcoxi de esta invención son efectivos como estabilizado-  
res de espumas flexibles de uretano poliéter y pueden, por  
tanto, utilizarse como tales sin necesidad de combinación  
con otros agentes tensioactivos, u otro tipo de aditivo  
orgánico. Los polímeros pueden emplearse como una corrien-  
25 te activa en el 100%, o pueden emplearse en forma diluida



como una solución en diversos tipos de líquidos orgánicos con inclusión de disolventes polares y no polares. Por ejemplo, los polímeros pueden diluirse con disolventes no polares tales como los hidrocarburos normalmente líquidos alifáticos y aromáticos no sustituidos y sustituidos con halógenos tales como heptano, xileno, tolueno, clorobenceno, y similares. Cuando se utilizan, los diluyentes preferidos son compuestos de poli(oxialcoholeno) abarcados por la fórmula:

10



en la que:

15 D es hidrógeno o un grupo hidrocarburado monovalente que incluye grupos alcoholo (p.ej., metilo, etilo, propilo y butilo), arilo (p.ej., fenilo y toliilo) y aralcoholo (p.ej., bencilo);

D' es un grupo alcoholeno divalente (p.ej., etileno, propileno, trimetileno y butileno);

20 D'' es un grupo hidrocarburado monovalente tal como se define para D; y  $t_2$  tiene un valor medio de al menos dos.

25 Cuando D es hidrógeno, se prefiere que tales grupos DO- (esto es, hidroxilo) constituyan no más de aproximadamente 5% en peso del disolvente. Disolventes generalmente



adecuados son aductos de óxidos de alcoholeno de iniciadores tales como agua, monoalcoholes, dialcoholes y otros polialcoholes, de los cuales se prefieren los iniciadores orgánicos. Tales iniciadores orgánicos se ilustran típicamente por butanol, propilenglicol, glicerina y 1,2,6-hexanotriol. Aductos preferidos de los iniciadores orgánicos son los aductos mixtos de óxido de alcoholeno, en particular los que contienen una combinación de unidades de oxietileno y oxipropileno. Por ejemplo, una clase de tales disolventes orgánicos que puede estar presente en combinación con los copolímeros de esta invención son aductos mixtos de óxido de etileno-óxido de propileno con butanol que tienen la fórmula general,  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{\underline{u}}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{\underline{v}}\text{C}_4\text{H}_9$ , en la que  $\underline{u}$  tiene un valor medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 50, y  $\underline{v}$  tiene un valor medio de aproximadamente 6 a aproximadamente 40. Preferiblemente, los valores de  $\underline{u}$  y  $\underline{v}$  son tales que el porcentaje en peso de unidades oxietileno es sustancialmente el mismo que el porcentaje en peso de las unidades de oxipropileno.

Quando se utilizan, los diluyentes antes citados están usualmente presentes en las composiciones en solución de esta invención en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 60, y más usualmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 45% en peso, basado en el peso total del copolímero de siloxano-polioxialcoholeno



20

sustituido con cianoalcoxialcoholo y/o cianoalcoxialcoxi  
contenido en la solución. Debe entenderse, sin embargo,  
que tales soluciones pueden tener mayores contenidos de  
diluyente y que el grado de dilución, en su caso, depende  
5 en gran parte de las especificaciones de actividad de  
cualquier formulación dada de espuma.

Los agentes tensioactivos de polímeros de organosiliconas que contienen ciano de la presente invención pueden utilizarse también en combinación con agentes tensioactivos orgánicos no iónicos tales como aductos  
10 producidos por la reacción de  $k$  moles de óxido de etileno (donde  $k$  tiene un valor medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 40, con inclusión de números enteros y fraccionarios) por mol de cualquiera de los compuestos hidrófobos siguientes: alcohol n-undecílico, alcohol miristílico,  
15 alcohol laurílico, trimetil-nonanol, alcohol tridecílico, alcohol pentadecílico, alcohol cetílico, nonilfenol, dodecilfenol, tetradecilfenol, y similares. Son especialmente útiles los aductos de óxido de etileno con  
20 nonilfenol que tienen la composición media  $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_hOH$ , en la que  $h$  tiene un valor medio de aproximadamente 9 a aproximadamente 20 o más, con inclusión de números enteros y fraccionarios tales como 9, 10,5, 13, 14,5 y 15. Cuando se utilizan, tales agentes tensioactivos orgánicos no iónicos se emplean en cantidades de apro-  
25



ximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso total del copolímero en bloque que contiene ciano. Debe entenderse que tales aditivos pueden estar presentes también como un componente de las soluciones antes mencionadas de los copolímeros en bloque.

5  
10  
15  
20  
25

Incluidas también dentro del alcance de esta invención se encuentran composiciones que comprenden los copolímeros de polisiloxano-polioxialcoholeno sustituidos con ciano descritos en esta memoria en combinación con otros tipos de agentes tensioactivos que contienen silicio en los que el contenido de polioxialcoholeno está constituido por entre aproximadamente 20 y aproximadamente 75% en peso de unidades oxietileno. Ilustrativos de tales agentes tensioactivos auxiliares son aquéllos en los que la cadena principal de los bloques de siloxano está sustituida sólo con metilo u otros grupos alcoholo unidos al silicio tales como, por ejemplo, los copolímeros en bloque descritos en la Patente de Reexpedición de EE.UU. No 27.541. Otras organosiliconas que pueden utilizarse en combinación con los agentes tensioactivos de esta invención son aquéllas en las que la cadena principal de siloxano está sustituida con una combinación de grupos alcoholo (por ejemplo, metilo) y aralcoholo (por ejemplo, feniletilo) tales como los copolímeros en bloque descritos en las Patentes de los EE.UU. Núms. 3.657.305 y 3.686.254.



Ilustrativas de organosiliconas adicionales con las cuales pueden utilizarse los polímeros de esta invención en combinación son aquéllas en las que el bloque de polisiloxano está sustituido con metilo solamente y los bloques de polisiloxano y polioxialcoholeno están unidos por un enlace Si-O-C tales como, por ejemplo, las composiciones descritas en la Patente de los EE.UU. No 2.834.748. Especialmente adecuados como el copolímero adicional son copolímeros en bloque de polimetilsiloxano-poli(oxietilen-oxipropileno) en los que dichos bloques de poli(oxietilen-oxipropileno) están compuestos de una mezcla de: (1) aproximadamente 50 a aproximadamente 95% en peso de copolímeros poli(oxietilen-oxipropileno) de peso molecular bajo que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 800 a aproximadamente 3000 y en los que aproximadamente 20 a aproximadamente 75% en peso de los grupos oxialcoholeno son oxietileno; y (2) de aproximadamente 50 a aproximadamente 5% en peso de un copolímero de poli(oxietilen-oxipropileno) de peso molecular más alto que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 1600 a aproximadamente 6000 y en el que aproximadamente 20 a aproximadamente 75% en peso de los grupos oxialcoholeno son oxietileno; teniendo dicha mezcla de (1) y (2) un peso molecular medio no mayor que aproximadamente 6000.

25 Cuando se utiliza, el polímero adicional de or-

ganosilicona puede estar en combinación con los copolí-  
meros que contienen ciano de esta invención en una canti-  
dad de aproximadamente 1 a aproximadamente 80% en peso,  
y usualmente en una cantidad menor (es decir, menor de  
5 50% en peso), basada en el peso combinado de los copolí-  
meros que contienen ciano de la invención y del copolíme-  
ro adicional contenido en las mezclas de los mismos.

Además de los copolímeros polisiloxano-polio-  
xialcohileno sustituidos con cianoalcoxialcohilo y ciano-  
alcoxialcoxi de la invención, los otros tipos esenciales  
10 de componentes y reactivos empleados para proporcionar es-  
pumas de poliuretano flexibles como se describen en esta  
memoria son polialcoholes poliéter, poliisocianatos orgá-  
nicos, el sistema de catalizador y agente de soplado, y,  
15 cuando se producen espumas de combustión lenta, la mezcla  
de reacción productora de la espuma contiene también un  
retardador de la llama. Los copolímeros de estabilización  
de la espuma sustituidos con ciano de la presente inven-  
ción están presentes usualmente en las mezclas de reacción  
20 finales de producción de la espuma en una cantidad de  
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 partes en peso  
por cada 100 partes en peso del reactivo de polialcohol-  
-poliéter.

En la producción de los polímeros de poliure-  
tano flexibles de la presente invención, se emplean uno o  
25



más polialcoholes poliéter para la reacción con el reactivo de poliisocianato para proporcionar el enlace de uretano. Tales polialcoholes tienen un promedio de al menos dos, y usualmente no más de seis, grupos hidroxilo por molécula e incluyen compuestos que están constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno y compuestos que contienen también fósforo, halógeno y/o nitrógeno.

Entre los polialcoholes poliéter adecuados que pueden emplearse se encuentran los polialcoholes de poli(oxialcohileno), es decir, aductos de óxido de alcohileno con agua o un compuesto orgánico polivalente como iniciador o cebador. Por conveniencia, se hace referencia en esta memoria a esta clase de polialcoholes poliéter como Polialcohol I. Ilustrativos de iniciadores orgánicos polivalentes adecuados son cualesquiera de los siguientes que pueden emplearse individualmente o en combinación: etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; 1,5-pentandiol; hexilenglicol; dipropilenglicol; trimetilenglicol; 1,2-ciclohexanodiol; 3-ciclohexeno-1,1-dimetanol y el derivado del mismo dibromado en las posiciones 3 y 4; glicerina; 1,2,6-hexanotriol; 1,1,1-trimetiloletano; 1,1,1-trimetilolpropano; 3-(2-hidroxietoxi)- y 3-(2-hidroxi)propoxi)-1,2-propanodiol; 2,4-dimetil-2-(2-hidroxietoxi)metilpentanodiol-1,5; 1,1,1-tris[(2-hidroxietoxi)metil]etano; 1,1,1-tris[(2-hidroxi)propoxi)metil]propano; pentaeritrita; sor-

26



bita; sacarosa; alfa-metil-glucósido; otros compuestos polivalentes de este tipo constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno y que tienen usualmente no más de aproximadamente 15 átomos de carbono por molécula; y aductos de óxido de alcoholeno inferior con cualquiera de los iniciadores antes citados tales como aductos de óxido de propileno u óxido de etileno que tienen un peso molecular relativamente bajo de hasta aproximadamente 800.

Los polialcoholes poliéter arriba descritos, son materiales normalmente líquidos y, en general, se preparan de acuerdo con técnicas bien conocidas que comprenden la reacción del cebador o iniciador polivalente y un óxido de alcoholeno en presencia de un catalizador de oxialcoholación que es usualmente un hidróxido de metal alcalino tal como, en particular, hidróxido de potasio. La oxialcoholación del iniciador polivalente se realiza a temperaturas que van desde aproximadamente 90°C a aproximadamente 150°C y usualmente a una presión elevada de hasta aproximadamente 14,1 kg/cm<sup>2</sup> manom., empleando una cantidad suficiente de óxido de alcoholeno y un tiempo de reacción adecuado para obtener un polialcohol de peso molecular deseado que se sigue convenientemente durante el curso de la reacción por determinaciones normalizadas de índice de hidroxilo. Como es bien sabido en esta técnica, los índices de hidroxilo se determinan por,



y se definen como, el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para la neutralización completa del producto de hidrólisis del derivado totalmente acetilado preparado a partir de 1 gramo de polialcohol o mezcla de polialcoholes. El índice de hidroxilo se define también por la ecuación siguiente, que indica su relación con el peso molecular y la funcionalidad del polialcohol:

$$OH = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{P.M.}$$

10

donde: OH = índice de hidroxilo del polialcohol,  
f = funcionalidad media, es decir, el número medio de grupos hidroxilo por molécula de polialcohol, y

15

P.M. = peso molecular medio del polialcohol.

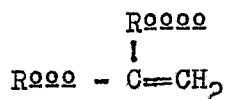
Los óxidos de alcoholeno empleados usualmente para proporcionar los reactivos de polialcohol poliéter son los óxidos de alcoholeno inferiores, esto es, compuestos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono con inclusión de óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno (1,2- ó 2,3-) y combinaciones de los mismos. Cuando se desea más de un tipo de unidad de oxialcoholeno en el producto de polialcohol, los reactivos de óxido de alcoholeno pueden alimentarse al sistema de reacción secuencialmente para proporcionar cadenas de polioxiálcoholeno que contienen bloques

25



respectivos de diferentes unidades de oxialcoholeno o bien se pueden alimentar simultáneamente para proporcionar una distribución sustancialmente al azar de las unidades. Alternativamente, las cadenas de polioxialcoholeno pueden estar constituidas esencialmente por un solo tipo de unidad de oxialcoholeno tal como oxipropileno coronado por unidades de oxietileno.

Una segunda clase de polialcoholes poliéter que son adecuados para uso en la preparación de las espumas de poliuretano flexibles de la presente invención, son polialcoholes polímero/poliéter a los que, por conveniencia, se hace referencia en esta memoria como Polialcohol II. Tales reactivos se producen por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados disueltos o dispersados en un polialcohol poliéter en presencia de un catalizador de radical libre. Polialcoholes poliéter adecuados para la producción de tales composiciones incluyen, por ejemplo, cualquiera de los polialcoholes arriba descritos abarcados por la definición del Polialcohol I. Ilustrativos de los monómeros etilénicamente insaturados adecuados son los abarcados por la fórmula general,



donde: R<sub>000</sub> es hidrógeno, metilo o cualquiera de los haló-

26 J



genos (p.ej., flúor, cloro, bromo o yodo); y R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub> es R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, ciano, fenilo, fenilo sustituido con metilo, o radicales alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono tales como grupos vinilo, alilo e isopropenilo. Ejemplos típicos de tales monómeros polimerizables son los siguientes, que pueden emplearse individualmente o en combinación: etileno, propileno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, alfa-metilestireno, y butadieno. Estas y otras composiciones polímero/polialcohol que se emplean adecuadamente bien sea individualmente o en combinación con el Polialcohol I son las descritas en la Patente Británica 1.063.222 y en la Patente de los EE.UU. Nº 3.383.351, las descripciones de las cuales se incorporan aquí por referencia a ellas. Tales composiciones se preparan por polimerización de los monómeros en el polialcohol a una temperatura comprendida entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 150°C empleando cualquier iniciador generador de radicales libres con inclusión de peróxidos, persulfatos, percarbonatos, perboratos, y compuestos azoicos, tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, hidropéroxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, y azobis(isobutironitrilo). El producto polímero/polialcohol poliéter puede contener también una pequeña cantidad de poliéter sin reaccionar, monómero y polímero libre.

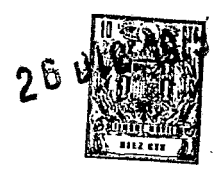


5 Cuando se utilizan en la práctica de esta invención, las composiciones polímero/polialcohol contienen usualmente desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50, y más usualmente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 40, por ciento en peso del monómero etilénicamente insaturado polimerizado en el polialcohol poliéter. Son especialmente adecuados los polímero/polialcoholes que contienen:

10 (A) de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de un copolímero de (1) acrilonitrilo o metacrilonitrilo, y (2) estireno o alfa-metilestireno, conteniendo dicho copolímero desde aproximadamente 50 a 75 y desde aproximadamente 50 a 25% en peso de (1) y (2), respectivamente; y

15 (B) desde aproximadamente 90 a aproximadamente 70% en peso del polialcohol-poliéter, y particularmente polialcoholes trifuncionales tales como aductos de glicerina con óxido de alcoholeno.

20 En la preparación de espumas de poliuretano de acuerdo con la presente invención, debe entenderse que se pueden emplear mezclas de cualquiera de los polialcoholes-poliéter antes citados abarcados por el Polialcohol I y el Polialcohol II como reactivos con el poliisocianato orgánico. El polialcohol o los polialcoholes poliéter  
25 particulares empleados dependen de la aplicación final de la



espuma de poliuretano. Usualmente los dialcoholes proporcionan espumas blandas. Se obtienen espumas más rígidas por la incorporación de polialcoholes-poliéter que tienen más de dos grupos hidroxilo, con inclusión de trialcoholes, tetraalcoholes, pentaalcoholes y hexaalcoholes. Cuando se desea producir poliuretanos que tengan propiedades de resistencia a cargas comparativamente altas y/o susceptibilidad de cortado en matriz, se utilizan polialcoholes polímero/poliéter del tipo antes citado.

El índice de hidroxilo del reactivo de poli-alcohol poliéter, con inclusión de mezclas de polialcoholes empleados en la producción de las espumas de poliuretano flexibles de esta invención, puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio tal como desde aproximadamente 28 a aproximadamente 150, y usualmente no es mayor que aproximadamente 80.

Los poliisocianatos utilizados en la fabricación de poliuretanos son conocidos en la técnica y cualesquiera de tales reactivos se emplea adecuadamente en la producción de las espumas de poliuretano flexibles de base poliéter de la presente invención. Entre tales poliisocianatos adecuados están los que se representan por la fórmula general,





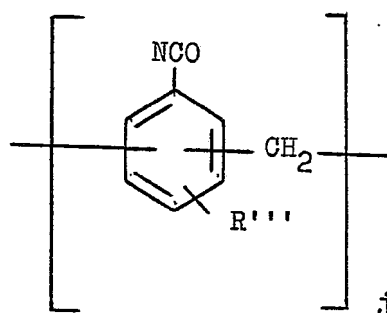
en la que:  $i$  tiene un valor medio de al menos dos y usualmente no es mayor de 6; y  $q'$  representa un radical alifático, cicloalifático o aromático que puede ser un grupo hidrocarbilo no sustituido o un grupo hidrocarbilo sustituido, por ejemplo, con halógeno o alcoxi. Por ejemplo,  $Q'$  puede ser un radical alcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, cicloalcoholeno sustituido con alcoholo, alcarileno o aralcoholeno con inclusión de los correspondientes radicales sustituidos con halógeno y alcoxi. Ejemplos típicos de poliisocianatos orgánicos adecuados para uso en la preparación de los poliuretanos de esta invención son cualesquiera de los siguientes, con inclusión de mezclas de los mismos: 1,6-hexametilen-diisocianato; 1,4-tetrametilen-diisocianato; 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano; bis(4-isocianatofenil)metano; 4-metoxi-1,4-fenilendiisocianato; 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato; 4-bromo-1,3-fenilendiisocianato; 5,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato; los diisocianatos de tolileno isómeros tales como 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato y mezclas de los mismos; diisocianatos de tolileno brutos; 6-isopropil-1,3-fenilendiisocianato; durilendiisocianato; trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato; y otros poliisocianatos orgánicos conocidos en la técnica de los poliuretanos. Otros reactivos de poliisocianatos adecuados son diisocianato etilfosfónico y diisocianato fenilfosfónico. De los tipos

26 1975

de poliisocianatos antes citados, se prefieren generalmente aquéllos que contienen núcleos aromáticos.

Son también útiles como el reactivo de poliisocianato los isocianatos polímeros que tienen unidades de la fórmula,

5



10

en la que R''' es hidrógeno y/o alcoholo inferior y  $j$  tiene un valor medio de al menos 2,1. Preferiblemente, el radical alcoholo inferior es metilo y  $j$  tiene un valor medio de 2,1 a aproximadamente 3,0. Poliisocianatos particularmente útiles de este tipo son los polifenilmetilen-poliisocianatos producidos por fosgenación de la poli-  
amina obtenida por condensación catalizada por los ácidos de anilina con formaldehido. Polifenilmetilen-poliisocianatos de este tipo son asequibles comercialmente (p.ej., NIAX Isocianato AFPI), y son líquidos de baja viscosidad (50-500 centipoises a 25°C) que tienen funcionalidades medias de isocianato comprendidas en el intervalo de apro-

15

20

25



ximadamente 2,25 a aproximadamente 3,2 ó mayores, dependiendo de la proporción molar específica de anilina a formaldehído usada en la preparación de la poliamina.

5 Otros poliisocianatos útiles son combinaciones de diisocianatos con isocianatos polímeros que contienen más de dos grupos isocianato por molécula. Ilustrativos de tales combinaciones son: una mezcla de 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato y los polifenilmetilendiisocianatos antes citados y/o los tolilendiisocianatos polímeros obtenidos como residuos de la fabricación de los diisocianatos.

10 Sobre una base combinada, el polialcohol-poliéter y el poliisocianato orgánico constituyen usualmente la proporción mayor en peso de la mezcla de reacción formadora del poliuretano. En general, los reactivos poliisocianato y polialcohol-poliéter se emplean en cantidades relativas tales que la proporción de equivalentes de -NCO totales a equivalente de hidrógeno activo total (del polialcohol-poliéter y cualquier cantidad posible de agua, cuando se utilice ésta) es de 0,8 a 1,5, preferiblemente de 0,9 a 1,1, equivalentes de -NCO por equivalente de hidrógeno activo. Esta proporción se conoce como el Índice de Isocianato y se expresa también a menudo como porcentaje de la cantidad estequiométrica de poliisocianato requerida para reaccionar con el hidrógeno activo total.



Cuando se expresa como porcentaje, el Índice de Isocianato puede ser de 80 a 150, y preferiblemente está dentro del intervalo de aproximadamente 90 a aproximadamente 110.

- 5                    La reacción de formación del uretano se efectúa en presencia de una cantidad pequeña de un catalizador que comprende una amina. Este componente de la mezcla de reacción de formación del poliuretano es usualmente una amina terciaria. Catalizadores de amina adecuados
- 10 incluyen una o más de las siguientes: N-metilmorfolina; N-etilmorfolina; N-octadecilmorfolina; trietilamina; tributilamina; trioctilamina; N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina; trietanolamina; N,N-dimetiletanolamina; triisopropanolamina; N-metildietanolamina; hexadecildimetilamina; N,N-dimetilbenzilamina; trimetilamina; N,N-dimetil-2-(2-dimetilaminoetoxi)etilamina, conocida también como bis(2-dimetilaminoetil)éter; trietildiamina (esto es, 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano); el formiato y otras sales de trietildiamina, aductos de oxialcoholeno de los grupos amino de
- 15 aminas primarias y secundarias y otros catalizadores de amina análogos que son bien conocidos en la técnica de la fabricación de poliuretanos. Son también útiles las amino-amidas beta-terciarias y los ésteres descritos en la
- 20 Patente de los EE.UU. Nº 3.821.131, como se ilustra por
- 25

3-(N,N-dimetilamino)-N',N'-dimetilpropionamida. Son útiles también como el catalizador de amina los nitrilos sustituidos con grupos amino terciarios en beta descritos en la solicitud de patente asimismo pendiente Nº de Serie 369.556, presentada el 13 de junio de 1.973, de W.R. Rosemund, M.R. Sandner y D. J. Trecker, tales como, en particular, 3-(N,N-dimetilamino)propionitrilo como tal o en combinación con otras aminas terciarias tales como bis[2-(N,N-dimetilamino)-etil]éter. El catalizador de amina puede introducirse en la mezcla de reacción de producción del poliuretano como tal o en forma de una solución en disolventes vehículo adecuados tales como dietilenglicol, dipropilenglicol, y-2-metil-2,4-pentanodiol ("hexilenglicol").

El catalizador de amina está presente en la mezcla de reacción de producción de uretano final en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 3 partes en peso de catalizador activo (esto es, la amina con exclusión de otros componentes presentes en las soluciones de aquélla) por cada 100 partes en peso del reactivo de polialcohol-poliéter.

En la producción de poliuretanos a partir de polialcoholes-poliéter, la práctica usual consiste en incluir como componente adicional de la mezcla de reacción una cantidad pequeña de ciertos catalizadores metálicos



que son útiles para favorecer la gelificación de la mezcla formadora de la espuma. Tales catalizadores suplementarios son bien conocidos en la técnica de la fabricación de espumas de poliuretano flexibles basadas en poliéter. Por ejemplo, catalizadores metálicos útiles incluyen derivados orgánicos de estaño, particularmente compuestos de estaño de ácidos carboxílicos tales como octoato estannoso, oleato estannoso, acetato estannoso, laurato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, y otras sales de estaño análogas. Catalizadores metálicos adicionales son derivados orgánicos de otros metales polivalentes tales como zinc y níquel (p.ej., acetilacetonato de níquel). En general, la cantidad de tales co-catalizadores metálicos que puede estar presente en la mezcla de reacción de producción del poliuretano está dentro del intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 partes en peso por cada 100 partes en peso del reactivo de polialcohol poliéter.

La formación de la espuma se consigue debido a la presencia en la mezcla de reacción de cantidades variables de un agente de soplado de poliuretano tal como agua que, como consecuencia de la reacción con el isocianato, genera dióxido de carbono in situ, o mediante el uso de agentes de soplado que se vaporizan por la exotermia de la reacción, o por una combinación de los dos métodos.



todos. Estos diversos métodos se conocen en la técnica. Así, además o en lugar de agua, otros agentes de soplado que pueden emplearse incluyen cloruro de metileno, gases licuados que tienen puntos de ebullición inferiores a 26,7°C y superiores a -51,1°C, u otros gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono añadido como tal, metano, helio y argón, Gases licuados adecuados incluyen fluorohidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos que se vaporizan a o por debajo de la temperatura de la masa de formación de la espuma. Tales gases están al menos parcialmente fluorados, y pueden también estar halogenados de otro modo. Agentes de soplado de fluorohidrocarburos adecuados para uso en la formación de espuma a partir de las formulaciones de esta invención incluyen triclorofluorometano, diclorodifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1,1-trifluoro-2-fluoro-3,3-difluoro-4,4,4-trifluorobutano, hexafluorociclobuteno y octafluorociclobutano. El método generalmente preferido de formación de espuma para producir espumas flexibles es el uso de agua o una combinación de agua más un agente de soplado de fluorohidrocarburo tal como triclorofluorometano.

La cantidad de agente de soplado empleada variará con factores tales como la densidad deseada del producto de espuma. Usualmente, sin embargo, se prefiere emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 partes



26

en peso del agente de soplado por cada 100 partes en peso del reactivo de polialcohol-poliéter. Las densidades de la espuma pueden estar dentro del intervalo de aproximadamente 12,8 a aproximadamente 80,1 gramos por litro (g/l). La espuma de poliuretano de densidad relativamente baja tal como 32,0 g/l e inferior se prepara usualmente empleando agente de soplado que comprende agua en una cantidad de al menos aproximadamente 3 partes en peso por cada 100 partes en peso de reactivo de polialcohol-poliéter, mientras que una espuma de densidad mayor se produce a niveles de agua bajos con y sin el uso de un agente de soplado auxiliar de fluorohidrocarburo. Debe entenderse, sin embargo, que éstas son líneas de guía generales y que la elección de la cantidad particular de agente de soplado empleada para obtener una especificación de densidad de espuma deseada varía de una formulación a otra y está comprendida dentro de la experiencia de la técnica a la que pertenece la presente invención.

Los retardantes de la llama que pueden emplearse en la producción de espumas de poliéter flexibles de combustión lenta de acuerdo con la doctrina de esta invención pueden combinarse químicamente en uno o más de los restantes materiales utilizados (p.ej., en el polialcohol-poliéter o poliisocianato), o bien pueden usarse co-

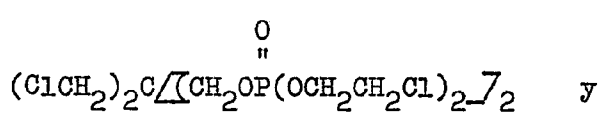


mo compuestos químicos independientes añadidos como tales a la formulación de la espuma. Los retardantes de la llama orgánicos contienen preferiblemente fósforo o halógeno, o al mismo tiempo fósforo y halógeno. Usualmente, el halógeno, cuando está presente, es cloro y/o bromo. Los retardantes de la llama de la variedad de los productos químicos independientes incluyen: 2,2-bis(bromometil-1,3-propanodiol (conocido también como dibromoneopentilglicol); 2,3-dibromopropanol, anhídrido tetrabromoftálico; dialcoholes éster de ftalato bromados tales como los producidos a partir de anhídrido tetrabromoftálico, óxido de propileno y propilenglicol; tetrabromobisfenol-A; 2,4,6-tribromofenol; pentabromofenol; anilinas y dianilinas bromadas; bis(2,3-dibromopropil)éter de sorbita; anhídrido tetracloroftálico; ácido cloréndico; anhídrido cloréndico; clorendato de dialilo; anhídrido maleico clorado; tris(2-cloroetil)fosfato  $\llbracket(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}(\text{O})\rrbracket$ ; tris(2,3-dibromopropil)fosfato; tris(2,3-dicloropropil)fosfato; tris(1-bromo-3-cloroisopropil)fosfato; ácido bis(2,3-dibromopropil)fosfórico o sales del mismo; ácidos fosfóricos y polifosfóricos oxipropilados; fosfitos de polialcoholes tales como tris(dipropilenglicol)fosfito; fosfonatos de polialcoholes tales como bis(dipropilenglicol)hidroximetil-fosfonato; di-poli(oxietilen)-hidroximetil-fosfonato; di-poli(oxipropilen)fenil-fosfonato; di-poli(oxipropilen)-cloro-

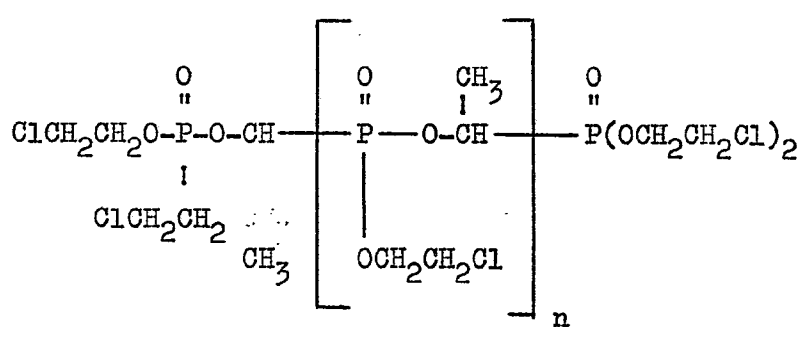


metil-fosfonato; di-poli(oxipropilen)butil-fosfonato; y  
 O,O-dietil-N,N-bis(2-hidroxietyl)aminometil-fosfonato. Son  
 también adecuados los compuestos que tienen las fórmulas:

5



10



15

los cuales pueden adquirirse de Monsanto Chemical Company  
 bajo los nombres Phosgard 2XC-20 y Phosgard C-22-R, res-  
 pectivamente. Otros retardantes de la llama adecuados com-  
 prenden resinas polímeras que contienen halógeno tales co-  
 mo resinas de poli(cloruro de vinilo) en combinación con  
 trióxido de antimonio y/u otros óxidos metálicos inorgá-  
 nicos tales como óxido de zinc, como se describe en las  
 Patentes de los EE.UU. 3.075.927; 3.075.928; 3.222.305; y  
 3.574.149. Debe entenderse que pueden utilizarse otros re-

25

26 D.C.



retardantes de la llama conocidos en la técnica, y que los compuestos antes citados pueden emplearse individualmente o en combinación unos con otros.

5 Aquéllos de los retardantes de la llama arriba citados de la variedad de los compuestos químicos independientes que contienen grupos reactivos con los grupos hidroxilo o isocianato, pueden utilizarse como reactivos en la producción del reactivo de polialcohol-poliéter, o bien se pueden hacer reaccionar con poliisocianatos orgánicos, para producir polialcoholes modificados o poliisocianatos que tienen grupos retardantes de la llama químicamente combinados. Tales polialcoholes-poliéter modificados y tales poliisocianatos son útiles también como reactivos en el procedimiento de esta invención. En 10  
15 En tales casos, es preciso prestar la atención debido al posible efecto de la funcionalidad del compuesto sobre las restantes propiedades (p.ej., el grado de flexibilidad) de la espuma resultante.

20 El agente retardante de la llama puede usarse en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 partes en peso por cada 100 partes en peso del reactivo polialcohol-poliéter, y usualmente se emplea en una cantidad de al menos aproximadamente 5 partes en peso. Es evidente que la cantidad particular de retardante de la llama empleada depende en gran parte de la eficiencia de 25



cualquier agente dado para reducir la inflamabilidad.

Las espumas de poliuretano de base poliéter de esta invención pueden formarse de acuerdo con cualquiera de los métodos de tratamiento conocidos en la técnica tales como, en particular, el método en "un solo paso". De acuerdo con este método, se proporcionan productos convertidos en espuma llevando a cabo la reacción del poliisocianato y el polialcohol-poliéter simultáneamente con la operación de formación de la espuma. A veces es conveniente añadir el componente de estabilización de la espuma que comprende los copolímeros polialcohilsiloxano-polioxialcohileno sustituidos con cianoalcoxialcoholo y/o con cianoalcoxialcoxi de la presente invención a la mezcla de reacción como una mezcla previa con uno o más del agente de soplado, el polialcohol-poliéter, el catalizador de amina y, cuando se utiliza, el retardante de la llama. Debe entenderse que las cantidades relativas de los diversos componentes de las formulaciones de espuma no son estrechamente críticas. El polialcohol-poliéter y el poliisocianato están presentes en la formulación de producción de la espuma en una cantidad más importante. Las cantidades relativas de estos dos componentes son las cantidades requeridas para producir la estructura de uretano de la espuma, y tales cantidades relativas son bien conocidas en la técnica. La fuente de la acción de soplado tal como agua, agen-



tes de soplado auxiliares, catalizador de amina, cocatalizadores metálicos y las adiciones de estabilización de la espuma de la presente invención están presentes cada uno de ellos en una cantidad menor, necesaria para conseguir la función del componente. Así, el agente de soplado está presente en una cantidad suficiente para convertir en espuma la mezcla de reacción, el catalizador de amina está presente en una cantidad catalítica (esto es, una cantidad suficiente para catalizar la reacción a fin de producir el uretano con una velocidad razonable), y los polímeros de organosilicona que contienen ciano de esta invención están presentes en una cantidad estabilizadora de la espuma, esto es, en una cantidad suficiente para estabilizar la espuma. Las cantidades preferidas de estos diversos componentes son como se ha indicado anteriormente en esta memoria.

Si se desea, pueden emplearse otros ingredientes adicionales en pequeñas cantidades para producir las espumas de poliuretano de acuerdo con el procedimiento de esta invención. Como ejemplos ilustrativos de tales aditivos que pueden emplearse se encuentran: agentes de reticulación tales como glicerina, trietanolamina y sus aductos de oxialcoholeno, así como cargas, tintes, pigmentos, agentes contra el amarilleamiento, y análogos.

Los poliuretanos producidos de acuerdo con la presente in-



5 invención se utilizan en las mismas áreas que los poliuretanos poliéter flexibles convencionales, y son especialmente útiles en los casos en que son beneficiosas las propiedades mejoradas de resistencia al fuego. Así, las espumas de la presente invención se usan con ventaja en la fabricación de capas intermedias de tejidos, cojines, colchones, almohadillados, capas inferiores de alfombras, embalajes, juntas, cierres estancos, aisladores térmicos, etcétera.

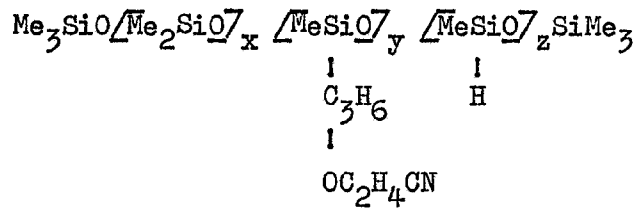
10 Los ejemplos que siguen son meramente ilustrativos de la presente invención y no tienen por objeto constituir una limitación del alcance de la misma.

15 Debe entenderse que en las fórmulas incluidas en los datos que siguen, "Me" designa un grupo metilo, -CH<sub>3</sub>.

En los Ejemplos 1-8 siguientes, se prepararon copolímeros ilustrativos de la invención por los métodos siguientes:

20 (1) Hidrosilación de poliéteres bloqueados en los extremos con alilo, con hidruros de polimetilsiloxano sustituidos con 3-(2-cianoetoxi)propilo que tienen la composición media,

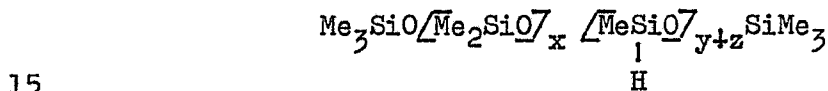




5

donde Me es metilo y x, y y z tienen valores medios dentro de los intervalos previamente definidos en esta memoria;  
y

(2) Hidrosilación del reactivo poliéter bloqueado en los extremos con alilo y alil-2-cianoetil-éter con hidruros de polimetilsiloxano que tienen la composición media:



15

en la que la suma y + z corresponde al número combinado de unidades Y y Z deseadas en la composición polímera final por cada dos moles de unidades M.

20

Como se expresa en los ejemplos, los valores dados para los porcentajes en peso encontrados del contenido en Me(H)SiO de los diversos hidruros de siloxano (a los que se hace referencia aquí por brevedad como "Fluidos de Si-H"), se derivan de análisis de Si-H de los mismos (cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por gramo de fluido) de acuerdo con la con-

25



versión:

Porcentaje en Peso de Me(H)SiO Encontrado =

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ de H}_2 \text{ por gramo} \times 100}{373,3}$$

5

donde el factor 373,3 es el número teórico de centímetros cúbicos de hidrógeno producidos por gramo de fluido constituido por 100% de Me(H)SiO (es decir, 22.400 cm<sup>3</sup> de hidrógeno dividido por el peso molecular unitario de 60).

10

Los porcentajes teóricos de Me(H)SiO corresponden al peso calculado  $\sqrt{60(z)}$  ó  $60(y+z)$  aportado por Me(H)SiO dividido por el peso molecular total calculado del producto fluido multiplicado por 100.

15

En la preparación de los Agentes Tensioactivos A a H como se describe de acuerdo con los Ejemplos 1-8 siguientes, respectivamente, los reactivos poliéter empleados fueron éteres de poli(oxietilen-oxipropileno) iniciados en alcohol alílico, coronados con un grupo metilo, que contienen un pequeño porcentaje (hasta aproximadamente 10% en moles) de cadenas poliéter terminadas en hidroxilo debido al incompleto coronamiento con metilo del compuesto intermedio poliéter bloqueado en los extremos con alilo. Por conveniencia, los reactivos particulares empleados se designan como Poliéteres A y B, y tienen las composiciones medias respectivas que se dan en la Tabla I:

20

25



TABLA I - REACTIVOS POLIETER

Fórmula General:  $\text{MeO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

<u>Poliéter</u>	<u>Análisis de Alilo (1)</u>	<u>Peso Molecular (2)</u>	<u>m</u>	<u>n</u>
A	1,42	2887 (3)	28,1	26,9
B	1,38	2971 (4)	30	26,4

- (1) Porcentaje en peso
- (2) Basado en análisis de alilo.
- (3) Contenido de oxietileno = Aproximadamente 42% en peso.
- (4) Contenido de oxietileno = Aproximadamente 40% en peso.

15

EJEMPLO 1

PREPARACION DEL AGENTE TENSIOACTIVO A

(A) Preparación del Fluido de Si-H . I

20

A un matraz de tres bocas de 1 litro de capacidad provisto de un agitador mecánico, condensador enfriado por agua, y una fuente de nitrógeno, se añadieron los reactivos siguientes:

25

(1) Trímero de dimetilsiloxi bloqueado en los extremos con trimetilsiloxi,  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$  en una cantidad de 19,2 g, correspondiente a 0,1 mol de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$



y 0,15 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ;

(2) Hidruro de metilsiloxi polímero en una cantidad de 75,0 g, correspondiente a 1,25 moles de  $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$ ;

5 (3) Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 210,9 g, correspondiente a 2,85 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ; y

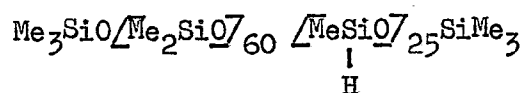
(4) Catalizador de ácido trifluorometilsulfónico en una cantidad correspondiente a 0,2% en peso, basado en el peso total de reactivos (1)-(3).

10

Después de dos horas de agitación bajo nitrógeno, la mezcla de reacción era homogénea. La mezcla de reacción de equilibración se agitó durante cinco horas más y se neutralizó luego con 50 g de bicarbonato de sodio, se calentó a 130°C, se borboteó nitrógeno a su través, se enfrió y se filtró. Basándose en las proporciones relativas de los reactivos (1)-(3), normalizadas sobre la base de dos moles de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ , la composición media nominal del hidruro de polimetilsiloxano resultante es:

15

20



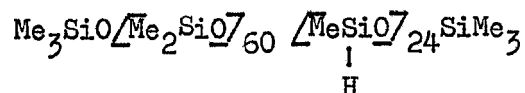
y el porcentaje en peso teórico de  $\text{Me(H)SiO}$  es 24,58. El análisis del producto con respecto al hidrógeno silánico

25



arrojó 88,09 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/gramo, correspondiente a un contenido encontrado de Me(H)SiO de 23,6% en peso. Sobre la base de los análisis de Si-H, la composición media del producto es,

5



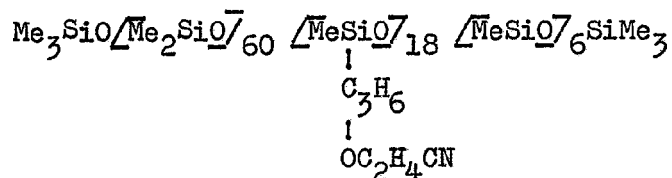
y se hace referencia al mismo en esta memoria como Fluido de Si-H I.

10

(B) Preparación del Agente Tensioactivo A

El Fluido de Si-H I arriba descrito (30,21 g, 0,119 moles de Me(H)SiO) se hizo reaccionar con alil-2-cianoetil-éter (10,0 g, 0,090 moles) en xileno como disolvente (50 g) en presencia de 10 p.p.m. de catalizador de Pt añadido en forma de ácido cloroplatínico a una temperatura de 80°C durante aproximadamente 1 hora. El fluido Si-H resultante modificado con 3-(2-cianoetoxi)propilo,

20

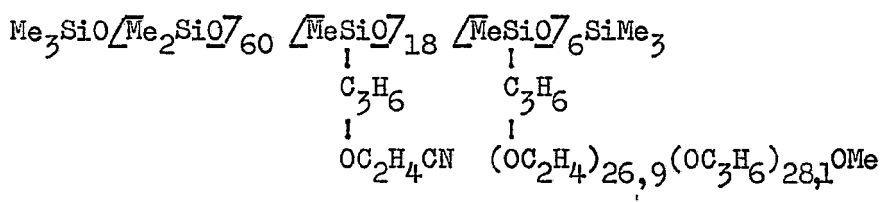


25

25000 1975

se combinó luego con Poliéter A (110 g, 0,0381 moles, siendo la cantidad estequiométrica 0,029 moles). La mezcla se calentó a aproximadamente 90°C, y mientras se encontraba a dicha temperatura se añadieron 10 p.p.m. de catalizador de Pt. La mezcla de reacción se calentó a 95°C hasta que fué esencialmente completa, lo que se indicó por un contenido residual de Si-H (técnica en tubo de fermentación normalizado que implica el uso de KOH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O) de 0,2 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por muestra de 2 ml de producto. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente, se neutralizó con bicarbonato de sodio, se filtró y se liberó por destilación de arrastre del disolvente mediante evaporación rotativa a vacío (aproximadamente 50°C/5 mm). El producto de reacción líquido tenía una viscosidad Brookfield (a 25°C) de 1200 centipoises, y se designa aquí como Agente Tensioactivo A. Sobre la base de las proporciones relativas del Fluido de Si-H I, alil-cianoetil-éter y la cantidad estequiométrica de Poliéter A, el Agente Tensioactivo A comprende un polímero que tiene la composición media,

5  
10  
15  
20



25

26  
26



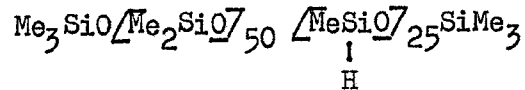
EJEMPLO 2

PREPARACION DEL AGENTE TENSIOACTIVO B

(A) Preparación del Fluido de Si-H II

5                    Se repitieron la reacción de equilibración y  
el procedimiento de la parte (A) del Ejemplo 1 emplean-  
do los reactivos (1) y (2) así como el catalizador de  
ácido trifluorometilsulfónico en las mismas cantidades,  
y el reactivo (3) en una cantidad de 173,9 gramos co-  
10                    rrespondiente a 2,35 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ . Basándose en  
las proporciones relativas de los reactivos (1)-(3),  
normalizadas sobre la base de dos moles de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ , la  
composición media nominal del hidruro resultante de po-  
limetilsiloxano es:

15



y el porcentaje en peso teórico de  $\text{Me(H)SiO}$  es 27,97.  
20                    El análisis del producto con respecto a hidrógeno silá-  
nico arrojó  $100,04 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2/\text{g}$ , correspondiente a un con-  
tenido encontrado de  $\text{Me(H)SiO}$  de 26,8% en peso. Sobre la  
base del análisis de Si-H, la composición media del pro-  
ducto, al que se hace referencia aquí como Fluido de Si-H  
25                    II, es:



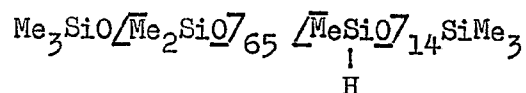




cantidad de 8,1 g (0,05 moles) correspondientes a 0,1 mol de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ;

(2) Hidruro de metilsiloxano polímero en una cantidad de 42,0 g, correspondiente a 0,7 moles de  $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ ; y

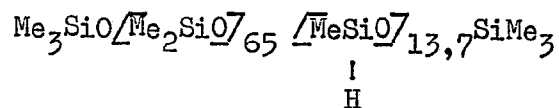
(3) Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 240,5 g, correspondiente a 3,25 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ . Basándose en las proporciones relativas de los reactivos (1)-(3), normalizadas sobre la base de dos moles de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ , la composición media nominal del hidruro de polimetilsiloxano resultante es:



15

y el porcentaje en peso teórico de  $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$  es 14,45. Tal como se utiliza en la parte (B) de este ejemplo, el análisis del producto con respecto a hidrógeno silánico arrojó  $53,0 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2/\text{g}$ , correspondiente a un contenido encontrado de  $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$  de 14,17% en peso. Sobre la base del análisis de Si-H, el producto tiene la composición media

20



25

260



y se hace referencia al mismo como Fluido de Si-H III.

(B) Preparación del Agente Tensioactivo C

5                    Se preparó una mezcla de reacción que contenía lo siguiente:

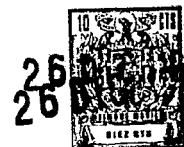
(a) Fluido de Si-H III en una cantidad de 25 g (0,059 moles de MeHSiO);

10                    (b) Poliéter B en una cantidad de 84,3 g (0,0284 moles);

(c) Alil-2-cianoetil-éter en una cantidad de 4,4 g (0,0396 moles); y

(d) Xileno como disolvente (100 ml).

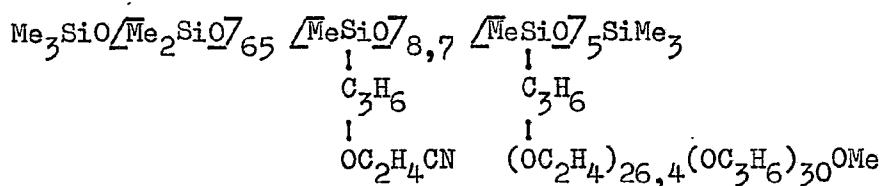
15                    Sobre la base de una reacción estequiométrica en la que estuviese implicada la hidrosilación de los reactivos (b) y (c) en una proporción molar de 5:8,7, las cantidades respectivas de los reactivos insaturados en exceso sobre la estequiometría fueron aproximadamente 31% en moles para el reactivo (b) y aproximadamente 5,8% en moles para  
20                    el reactivo (c). La mezcla de reacción se calentó a 83°C y se catalizó luego por la adición de 50 p.p.m. de Pt como catalizador, adición que elevó la temperatura a 97°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C durante un tiempo de reacción total de 2,75 horas, durante el cual se analizaron muestras de la mezcla de reacción con respecto al  
25



5 contenido residual de Si-H. Al final de 1,75 horas de tiempo de reacción transcurrido, se añadió una cantidad adicional (aproximadamente 8% en peso de la carga inicial) de los reactivos (b) y (c). Al final de 2,5 horas de tiempo de reacción transcurrido total, el Si-H residual fue de 0,65 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/2 cm<sup>3</sup> de muestra. La mezcla de reacción se enfrió luego, se neutralizó con bicarbonato de sodio, se filtró y se liberó de disolvente por destilación de arrastre. El producto de la reacción (112 g) era un líquido oscuro y transparente que tenía una viscosidad Brookfield (a 25°C) de 870 centipoises, y se designa aquí como Agente Tensioactivo C. Sobre la base de la composición media del Fluido de Si-H III y de la estequiometría antes citada, el Agente Tensioactivo C comprende un copolímero que tiene la composición media siguiente,

10

15



20

Además de la hidrosilación de los reactivos insaturados (b) y (c) que tiene lugar concurrentemente sustancialmente a la misma velocidad de reacción, la hidrosilación puede tener lugar también concurrentemente a velocidades de reacción distintas, o bien puede verificarse de tal modo que en pri-

25

mer lugar experimente la hidrosilación sustancialmente la  
totalidad del reactivo (b) o del reactivo (c) seguida por  
la reacción del hidrógeno silánico restante con el otro  
de los reactivos insaturados. Cualesquiera que sean las  
5 velocidades de reacción relativas, sin embargo, la compo-  
sición media del Agente Tensioactivo C está dentro del al-  
cance de los polímeros proporcionados por la presente in-  
vención. Así, si las velocidades de reacción relativas en-  
tre el hidrógeno silánico del reactivo (a) y los reacti-  
10 vos (b) y (c) respectivos son tales que no se consigue la  
estequiometría deseada, el número medio de las unidades Y  
de 3-(2-cianoetoxi)propil-metilsiloxi (es decir, el valor  
de  $\bar{y}$ ) contenido en el Agente Tensioactivo C está dentro  
del intervalo de aproximadamente 7,1 a aproximadamente 9,2,  
15 y el número medio de las unidades Z sustituidas con polié-  
ter (esto es, el valor de  $\bar{z}$ ) está comprendido correspon-  
dientemente dentro del intervalo de aproximadamente 6,6 a  
aproximadamente 4,5. Estos límites de  $\bar{y}$  y  $\bar{z}$  se calculan  
fácilmente. Por ejemplo, la hidrosilación de la carga ini-  
20 cial total (0,0284 moles) del reactivo (b) deja 0,0306 mo-  
les de Si-H para la reacción con (c) y por tanto el valor  
medio de  $\bar{y}$  es 7,1 [es decir,  $0,0306/0,059$  multiplicado por  
13,77], y  $\bar{z}$  tiene un valor medio correspondiente de 6,6.  
Análogamente, la hidrosilación de la carga inicial total  
25 (0,0396) del reactivo (c), proporciona una composición po-



límera en la que el valor medio de  $\bar{y}$  es 9,2 [esto es, 0,0396/0,059 multiplicado por 13,7] y el valor medio correspondiente de  $\bar{z}$  es 4,5. La hidrosilación parcial de los reactivos (b) y (c) proporciona productos polímeros en los que el valor medio de  $\bar{y}$  está comprendido entre 7,1 y 9,2 y en los que el valor correspondiente de  $\bar{z}$  está comprendido entre 6,6 y 4,5.

#### EJEMPLO 4

#### 10 PREPARACION DEL AGENTE TENSIOACTIVO D

##### (A) Preparación del Fluido de Si-H IV

Se añadieron a un matraz de tres bocas, de 1 litro de capacidad, equipado con un agitador mecánico, condensador y medios de soplado con nitrógeno, los reactivos siguientes:

(1) Hexametildisiloxano,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , en una cantidad de 16,2 g (0,1 mol);

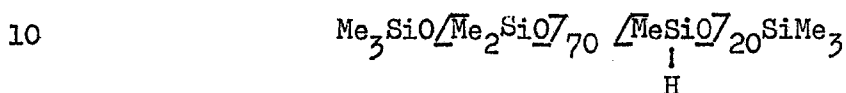
(2) Hidruro de metilsiloxano polímero en una cantidad de 120 g, correspondiente a 0,2 moles de  $\text{Me}-(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ ; y

(3) Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 518 g, correspondiente 0,7 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ .

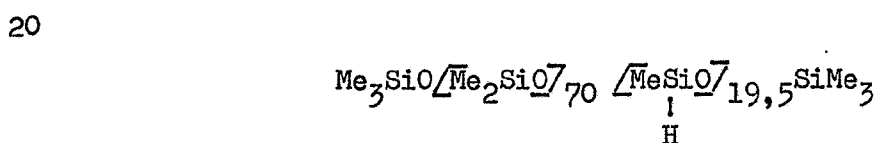
25 La mezcla se equilibró en presencia de catalizador de áci-



do trifluorometilsulfónico (2 g) durante varios días. La  
 mezcla de reacción viscosa se borboteó luego con nitró-  
 geno, se agitó con bicarbonato de sodio durante aproxi-  
 madamente 3 horas, se calentó a 120°C durante varias ho-  
 5 ras, y se filtró. Basándose en las proporciones relati-  
 vas de los reactivos (1)-(3) normalizadas sobre la base  
 de dos moles de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ , la composición media nominal  
 del hidruro de polimetilsiloxano es:



y el contenido teórico de Me(H)SiO es de 18,34 por ciento  
 en peso. Tal como se utiliza en la parte (B) de este ejem-  
 15 plo, el análisis del producto con respecto a hidrógeno si-  
 lánico arrojó 66,6  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2/\text{g}$ , correspondiente a un con-  
 tenido encontrado de Me(H)SiO de 17,84 por ciento en peso.  
 Sobre la base del análisis de Si-H, el producto tiene la  
 composición media,



y se hace referencia al mismo en esta memoria como Fluido  
 25 de Si-H IV.



(B) Preparación del Agente Tensioactivo D

El fin de esta preparación fue hacer reaccionar el 70% en moles del hidrógeno silánico del Fluido de Si-H IV con alil-2-cianoetil-éter, y el 30% restante con Poliéter B. Para este fin, se utilizó el alil-2-cianoetil-éter en una cantidad total (0,0542 moles) que incluía aproximadamente un 5% en moles de exceso sobre la estequiometría deseada, y el Poliéter B se utilizó en una cantidad total (0,0299 moles) que incluía aproximadamente 35% en moles de exceso.

Se preparó una mezcla de reacción que contenía:

(a) Fluido de Si-H IV en una cantidad de 25 g, correspondiente a 0,074 moles de  $\text{Me(H)SiO}$ ;

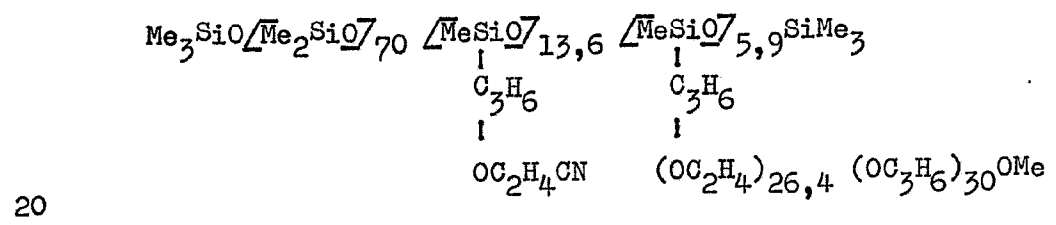
(b) Poliéter B en una cantidad de 80,9 g (0,0272 moles);

(c) Alil-2-cianoetil-éter en una cantidad de 5,4 g (0,0488 moles); y

(d) Xileno (100 ml).

Después de calentar la mezcla de reacción a  $84^{\circ}\text{C}$ , se añadieron 50 p.p.m. de Pt como catalizador. La temperatura de la reacción se elevó a  $100^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 1,25 horas, después de lo cual se añadió más catalizador (50 p.p.m.). Después de un tiempo de reacción total de 3,4

horas, se añadió a la reacción una carga adicional de Po-  
 liéter B (8,0 g; 0,0027 moles); alil-2-cianoetil-éter  
 (0,6 g; 0,0054 moles), xileno (10 ml) y catalizador (0,08  
 5 ml). La mezcla de reacción se calentó luego a reflujo  
 (143°C) durante dos horas. La mezcla se enfrió después,  
 se neutralizó, se filtró y se liberó de disolvente para  
 proporcionar un producto líquido claro (106,5 g), al que  
 se hace referencia aquí como Agente Tensioactivo D, que  
 tenía una viscosidad Brookfield (a 25°C) de 1380 centi-  
 10 poises. El análisis del producto mostró aproximadamente  
 un 85% de reacción del hidrógeno silánico del Fluido de  
 Si-H IV. Sobre la base de la composición media del Flui-  
 do de Si-H IV y de la estequiometría deseada antes cita-  
 da, el Agente Tensioactivo D comprende un copolímero que  
 15 tiene la composición media siguiente



En el caso de que la reacción entre el hidrógeno silánico  
 del reactivo (a) con los reactivos insaturados tuviese lu-  
 gar con una estequiometría diferente de la deseada, el nú-  
 25 mero medio de unidades de 3-(2-cianoetoxi)propil-metilsilo-





(68,3 g, 0,023 moles); (3) 50 p.p.m. de catalizador de Pt; y 75 ml de xileno. Durante la adición, la temperatura de reacción se mantuvo a 85°C. Después de aproximadamente 20 minutos, se añadió gota a gota una carga adicional de Poliéter B (20,5 g, 0,0069 moles), catalizador de Pt y xileno (10 ml), en un tiempo de 0,75 horas. La mezcla de reacción siguió manteniéndose a 85°C durante otra hora, después de lo cual se enfrió el producto, se neutralizó, se filtró y se liberó de disolvente por destilación de arrastre. El líquido remanente (111,5 g), al que se hace referencia aquí como Agente Tensioactivo E, era claro y tenía una viscosidad Brookfield de 1460 centipoises. El análisis del producto mostró que había reaccionado aproximadamente el 90% del hidrógeno silánico del Fluido de Si-H IV. El Agente Tensioactivo E comprende un copolímero al que se asigna la composición media expresada arriba para el Agente Tensioactivo D.

#### EJEMPLO 6

#### 20 PREPARACION DEL AGENTE TENSIOACTIVO F (A) Preparación del Fluido de Si-H V

Se efectuó la equilibración de una mezcla de reacción que contenía los reactivos siguientes (1)-(3), en presencia de ácido trifluorometilsulfónico como cataliza-

26 0 18 1975

dor (1 g) empleando las condiciones y el procedimiento de reacción ilustrados típicamente por la parte (A) del Ejemplo 1:

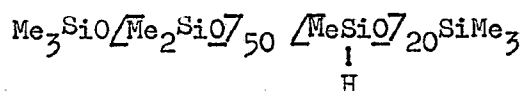
5 (1) Hexametildisiloxano,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , en una cantidad de 16,2 g (0,1 mol);

(2) Hidruro de metilsiloxano polímero en una cantidad de 120,0 g, correspondiente a 2,0 moles de  $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$ ; y

10 (3) Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 370,0 g, correspondiente a 5,0 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ .

Basándose en las proporciones relativas de los reactivos (1)-(3), normalizadas sobre la base de dos moles de  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ , la composición media nominal del hidruro de polimetilsiloxano resultante, es:

15



20 y el porcentaje en peso teórico de  $\text{Me(H)SiO}$  es aproximadamente 23,7% en peso. Dado que el análisis de este producto arrojó  $94,0 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2/\text{g}$  correspondiente a 25,2% en peso de  $\text{Me(H)SiO}$ , para los fines de este ejemplo se considera que la composición del Fluido de Si-H V es la que

25 se ha expresado arriba.



(B) Preparación del Agente Tensioactivo F

En esta preparación, se emplearon los reactivos siguientes:

5 (a) Fluido de Si-H V preparado de acuerdo con la parte (A) de este ejemplo, en una cantidad de 25 g correspondiente a 0,099 moles de  $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$ ;

10 (b) Alil-2-cianoetil-éter en una cantidad de 8,0 g (0,072 moles) correspondiente a la cantidad requerida para conseguir una reacción estequiométrica con 72,5% en moles del hidrógeno silánico contenido en el reactivo (a);

15 (c) Poliéter B en una cantidad de 80,8 g (0,027 moles), correspondiente a la cantidad mínima requerida para reaccionar con el hidrógeno silánico restante contenido en el reactivo (a); y

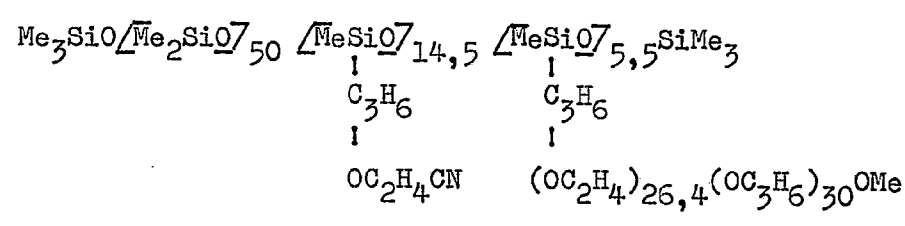
(d) Poliéter B en una cantidad adicional de 24,2 g, correspondiente a aproximadamente un 30% en moles de exceso sobre la reacción estequiométrica deseada.

20 En la realización de la hidrosilación, los reactivos (a), (b) y (c) se combinaron con 100 ml de xileno y se calentaron a 85°C. Se añadió gota a gota catalizador de platino (50 p.p.m. de Pt) en forma de ácido cloroplatínico en 20 ml de xileno, en el transcurso de 0,5 horas. La mezcla de reacción se calentó por exotermia a 98°C. Después

25



de este período de reacción inicial, se había consumido más del 85% de Si-H. La temperatura se mantuvo luego a 85°C mientras que se añadía gota a gota una solución del reactivo (d), catalizador de Pt (50 p.p.m. de Pt) y 20 ml de xileno, en el transcurso de 1 hora. Pasado este período, se había consumido más del 92,5% del hidrógeno silánico, y por consiguiente se pudo dar por terminada la reacción. Después de la neutralización, filtración y separación del disolvente, el producto líquido (132,5 g), al que se hace referencia aquí como Agente Tensioactivo F, tenía una viscosidad de 1000 centipoises. Sobre la base de la composición nominal media del Fluido de Si-H V y de la estequiometría deseada, el Agente Tensioactivo F comprende un polímero al cual se asigna la composición media siguiente,



EJEMPLO 7

PREPARACION DE LOS AGENTES TENSIOACTIVOS G-1 y G-2

(A) Preparación del Fluido de Si-H VI

En esta preparación, la mezcla de reacción con-



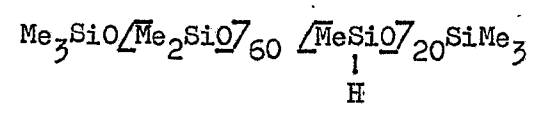
tenía:

(1) Hexametildisiloxano,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , en una cantidad de 16,2 g (0,1 moles);

5 (2) Hidruro de metilsiloxano polímero en una cantidad de 120 g, correspondiente a 0,2 moles de  $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$ ; y

(3) Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 444 g, correspondiente a 0,6 moles de  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ .

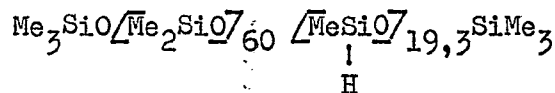
10 La mezcla se equilibró en presencia de ácido trifluorometilsulfónico como catalizador (2 g) durante varios días, mientras que se agitaba magnéticamente. La mezcla se trató después con bicarbonato de sodio, se agitó mecánicamente y se borboteó con nitrógeno durante 2 horas,  
15 después de lo cual se calentó a 120°C durante aproximadamente 4 horas mientras que se continuaba el borboteo, lo que prosiguió durante la noche. La mezcla se filtró después. Basándose en las proporciones relativas de los reactivos (1)-(3), normalizadas sobre la base de dos moles de  
20  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ , la composición media nominal del hidruro de polimetilsiloxano resultante, es:



25



y el porcentaje en peso teórico de Me(H)SiO es 20,66. El análisis del producto con respecto a hidrógeno silánico arrojó 74,6 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/g correspondientes a un contenido encontrado de Me(H)SiO de 19,98% en peso. Sobre la base del análisis de Si-H, la composición media del producto es:



10

(B) Preparación de los Agentes Tensioactivos G-1 y G-2

En estas preparaciones, se utilizó una mezcla de reacción que contenía lo siguiente:

15

(a) Fluido de Si-H VI, preparado en la parte (A) de este ejemplo en una cantidad de 25 g (0,0832 moles de Me(H)SiO);

(b) Poliéter B (86,2 g, 0,0290 moles);

20

(c) Alil-2-cianoetil-éter (8,1 g, 0,0728 moles); y

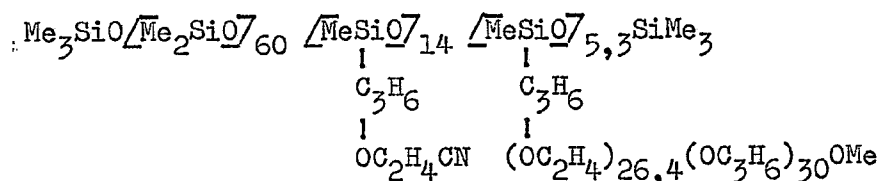
(d) Tolueno (100 ml).

25

Sobre la base de la reacción estequiométrica deseada, que consistía en la reacción de (b) y (c) en una proporción molar de 5,3:14, las cantidades respectivas de los reactivos insaturados en exceso con respecto a la estequiometría



tría eran 27% en moles del reactivo (b) y aproximadamente  
30% en moles del reactivo (c). La mezcla de reacción se  
calentó durante dos horas a 90°C con agitación, durante  
cuyo tiempo se añadieron 100 p.p.m. de catalizador de Pt  
5 en tres incrementos, a saber, inicialmente (50 p.p.m.),  
al cabo de 60 minutos (25 p.p.m.) y al cabo de 90 minu-  
tos (25 p.p.m.) del tiempo de reacción total. Después de  
10 minutos de tiempo de reacción transcurrido, el ensayo  
normalizado para la determinación de Si-H residual mostró  
que se había consumido más del 96%, y al cabo de las 2  
horas del período de reacción total, la reacción era esen-  
cialmente completa (se había consumido más del 97,5% de  
Si-H). El producto líquido se neutralizó luego con bicar-  
bonato de sodio, se filtró y se liberó de disolvente por  
15 evaporación rotativa. Aproximadamente la mitad del produc-  
to líquido total (121,5 g) se borboteó a vacío con nitró-  
geno. El producto borboteado tenía una viscosidad Brookfield  
de 1980 centipoises, y se hace referencia al mismo aquí co-  
mo Agente Tensioactivo G-1. El producto restante, recupe-  
20 rado sin borboteo, tenía una viscosidad de 1300 centipoi-  
ses, y se hace referencia al mismo aquí como Agente Tensio-  
activo G-2. Sobre la base de la composición media del Flui-  
do de Si-H VI y de la estequiometría antes citada, los Agen-  
tes Tensioactivos G-1 y G-2 comprenden polímeros que tie-  
25 nen la composición media siguiente:



5

En el caso de que la reacción entre el hidrógeno silánico del reactivo (a) con los reactivos insaturados transcurriese con una estequiometría diferente de la deseada, el número medio de unidades de 3-(2-cianoetoxi)propil-metilsiloxi contenidas en los Agentes Tensioactivos G-1 y G-2 está dentro del intervalo de aproximadamente 12,6 a aproximadamente 16,8, y el número medio de las unidades poliéter-metilsiloxi está correspondientemente dentro del intervalo de aproximadamente 6,7 a aproximadamente 2,5.

10

15

EJEMPLO 8

PREPARACION DEL AGENTE TENSIOACTIVO H

La reacción de este ejemplo se llevó a cabo en un matraz de 500 litros, provisto de 3 bocas, equipado con agitador magnético, termómetro, entrada de nitrógeno y manta calefactora, en el cual se cargaron:

20

(a) Fluido de Si-H III preparado como se ha descrito en la parte (A) del Ejemplo 3 anterior en una cantidad de 25 g (0,059 moles de Me(H)SiO);

25



(b) Poliéter B en una cantidad de 83,1 g  
(0,028 moles);

(c) Alil-2-cianoetil-éter en una cantidad de  
5,0 g (0,045 moles); y

5 (d) Tolueno como disolvente (100 ml).

Sobre la base de una reacción estequiométrica en que intervenga la hidrosilación de los reactivos (b) y (c) en una proporción molar de 5:8,7, las cantidades respectivas de los reactivos insaturados en exceso con respecto a la estequiometría fueron 30% en moles del reactivo (b) y 20% en moles del reactivo (c). La mezcla de reacción se calentó durante una hora a 90°C con agitación, durante cuyo tiempo se añadieron 100 p.p.m. del catalizador de Pt en cuatro incrementos iguales, a saber, inicialmente, y al cabo de 10, 30 y 40 minutos de tiempo de reacción transcurrido. Al cabo de 20 minutos de tiempo de reacción transcurrido, el ensayo normalizado para determinación de Si-H residual mostró que se había consumido más del 98,5%, y al cabo de 50 minutos de tiempo de reacción transcurrido, el ensayo de Si-H residual dió resultado negativo. Después de enfriamiento y neutralización con bicarbonato de sodio (20 g), el producto se filtró y se liberó de disolvente por evaporación rotativa hasta 50°C, a 1 mm de presión de mercurio. El producto de reacción líquido (105,5 g) tenía una viscosidad Brookfield (a 25°C)

10

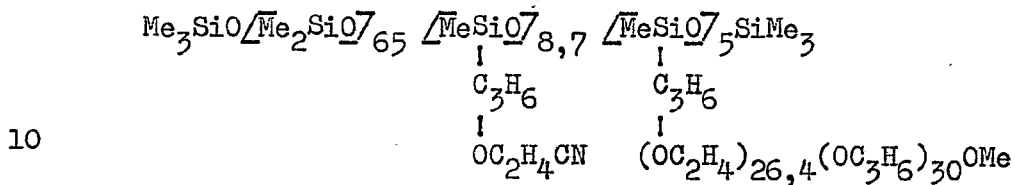
15

20

25



de 1360 centipoises, y se hace referencia al mismo en esta memoria como Agente Tensioactivo H. Sobre la base de la composición media del Fluido de Si-H III y de la estequiometría antes citada, el Agente Tensioactivo H comprende un copolímero que tiene la composición media siguiente,



En el caso de que la reacción entre el hidrógeno silánico del reactivo (a) con los reactivos insaturados tuviese lugar con una estequiometría diferente de la deseada, el número medio de unidades de 3-(2-cianoetoxi)propil-metilsiloxi contenidas en el Agente Tensioactivo H está comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 7,2 a aproximadamente 10,4, y el número medio de unidades poliéter-metilsiloxi está correspondientemente comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 3,3.

De acuerdo con los Ejemplos 9 a 28 siguientes, se produjeron espumas de poliuretano-poliéter flexibles utilizando los Agentes Tensioactivos A a H arriba descri-



tos de la presente invención como el respectivo componente de agente tensioactivo estabilizador de la espuma de la mezcla de reacción productora de la espuma, designada aquí como Formulación de Espuma A, que tenía la composición siguiente:

TABLA II - FORMULACION DE ESPUMA A

	<u>Componente</u>	<u>Partes en Peso</u>
10	Polialcohol-poliéter que tiene un índice de hidroxilo de 56, producido por reacción de glicerina y óxido de propileno	100
	Tolilendiisocianato (Índice 105 (1))	49,73
	Tris(2-cloroetil)fosfato	10
	Agua	4
15	Bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter, empleado como una solución al 70% en peso en dipropilenglicol	0,1
	Octoato estannoso	0,35
	Agente Tensioactivo	Variables (2)
20	<hr/>	

(1) Este componente era una mezcla de los isómeros 2,4- y 2,6- del tolilendiisocianato presentes en una proporción en peso de 80:20, respectivamente. El índice 105 indica que la cantidad de mezcla empleada era el 105 por ciento



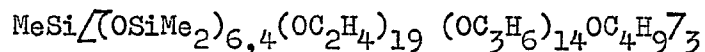
en peso de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con los hidrógenos reactivos totales del polialcohol-poliéter y del agua presentes en la formulación de la espuma.

5 (2) Para las proporciones específicas empleadas, se hace referencia a las Tablas III a VII de esta memoria.

Se utilizó también la Formulación de Espuma A como mezcla de reacción para proporcionar espumas de poliuretano-poliéter flexibles estabilizadas con otros  
10 agentes tensioactivos, designados aquí como Agentes Tensioactivos AA, BB y BB-1 que no están dentro del alcance de la presente invención. Estos agentes tensioactivos particulares se identifican a continuación:

Agente Tensioactivo AA es un copolímero en  
15 bloque hidrolizable polioxialcoholeno-polisiloxano que tiene la estructura media siguiente, en la que el bloque polioxialcoholeno se deriva de un éter de poli(oxietileno-oxipropileno) iniciado en butanol y terminado en hidroxilo:

20



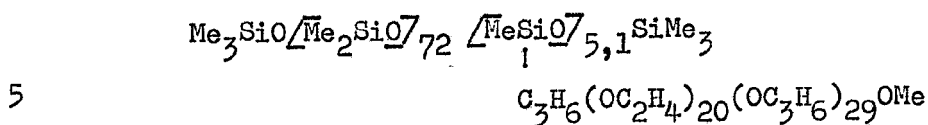
y se empleó en forma no diluida (esto es, activa en el 100%).

25

Agente Tensioactivo BB es un copolímero en



bloque polioxialcohileno-polisiloxano que tiene la composición media,



y se empleó en forma no diluida, o sea activa en el 100%.

Agente Tensioactivo BB-1 es una solución que contiene 55% en peso del Agente Tensioactivo BB (esto es, 55% en peso de componente activo) y 45% en peso de una mezcla disolvente constituida por 90% en peso del monoalcohol poliéter iniciado en butanol que tiene la fórmula media  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_8\text{H}$ , y 10% en peso de un aducto de óxido de etileno con nonilfenol que tiene la estructura media,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10,5}\text{H}$ .

#### Procedimiento General de Formación de la Espuma

Las etapas manipulativas implicadas en la preparación de las espumas de los Ejemplos 9 a 28, así como las restantes preparaciones de espuma descritas aquí, con inclusión de las espumas testigo, son como sigue: Después de introducir el polialcohol poliéter en un recipiente (Vaso Lily Nº 32TN6), se añade al mismo el retardante de

26 01 1973



la llama (en caso de utilizarlo) y se dispersa en su seno con una espátula. Se añade luego el agente tensioactivo por medio de una jeringuilla y se dispersa también con una espátula. Después de insertar una placa de separación, se añade una pre-mezcla del catalizador de amina y el agente de soplado, pero no se dispersa. El recipiente que contiene la mezcla antes citada se pone luego en una prensa taladradora y la mezcla se agita 15 segundos a 2000 revoluciones por minuto, después de lo cual se añade el co-catalizador de octoacto estannoso por medio de una jeringuilla. Después de mezclar durante 8 segundos más, se añade rápidamente el reactivo de diisocianato y se continúa la agitación durante otros 7 segundos. Después del ciclo de mezclado, se vierte la mezcla en un recipiente revestido de pergamino (30 cm x 30 cm x 30 cm) soportado por un molde de madera. Se deja en reposo la espuma en el recipiente durante al menos 3 minutos y se cura luego durante 15 minutos a 130°C. Después del cortado, se mide la altura de subida de la espuma, y se preparan muestras de espuma para determinaciones de diversas propiedades físicas con inclusión del grado de combustión en el caso de los productos de espuma de combustión lenta.

Tal como se utilizan en los datos que siguen, los términos siguientes tienen los significados que se in-



dicen:

"Subida" denota la altura de la espuma y es directamente proporcional a la potencia del agente tensioactivo.

5 "Respirabilidad" denota la porosidad de la espuma y es aproximadamente proporcional al número de celdillas abiertas en la espuma. Tal como se expresa aquí, la respirabilidad se determinó de acuerdo con el procedimiento de ensayo NOPCO descrito por R. E. Jones y  
10 G.Fesman, "Journal of Cellular Plastics" (enero de 1965), como sigue: Se corta una pieza de espuma de 5 cm x 5 cm x 2,5 cm de cerca del centro del "bollo". Utilizando un Aparato de Ensayo de Respirabilidad de Espumas Nopco, tipo GP-2, modelo 4OGD10, se aspira aire a través de la  
15 muestra de espuma a un gradiente de presión de 12,7 mm de agua menos que la presión atmosférica. El flujo de aire es paralelo a la dirección de subida de la espuma original. El grado de abertura de la espuma (o respirabilidad de la espuma) se mide por la velocidad de flujo del aire  
20 a través de la espuma y se expresa en litros normales por minuto.

"CPCM" denota "celdillas por centímetro", esto es, el número de celdillas por centímetro lineal de la espuma. CPCM es directamente proporcional a la finura de  
25 la estructura de las celdillas.



El "grado de combustión" se determinó de acuerdo con el procedimiento de ensayo de inflamabilidad normalizado ASTM-D-1692-68, excepto que se utilizaron 5 muestras de ensayo de espuma en lugar de 10. El grado de combustión denota la longitud quemada (en cm) de la espuma, y se expresa como la media aritmética de los resultados obtenidos con las diversas muestras de ensayo de una espuma dada. Sobre la base de este ensayo, un grado de combustión medio menor que 12,5 cm califica la espuma según una categoría de autoextinguible ("SE"). Cuando el grado de combustión de al menos una muestra de ensayo es 12,5 cm o mayor, se asigna a la espuma una categoría de combustible ("B") y usualmente no se ensayan muestras ulteriores de dicha espuma.

"Tiempo de Combustión" denota el tiempo medio (en segundos) requerido para que se alcance el grado de combustión especificado.

#### EJEMPLOS 9-10

En estos ejemplos se emplearon los Agentes Tensioactivos A y B producidos de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 anteriores, como el componente de "agente tensioactivo" de la Formulación de Espuma A de combustión lenta en una concentración de una parte en peso por cien partes de

reactivo de polialcohol. Los resultados se dan en la Tabla III que incluye también los datos correspondientes a la Operación testigo N<sup>o</sup> 1 basada en el Agente Tensioactivo AA que se empleó también como el componente de agente tensioactivo de la Formulación de Espuma <sup>A</sup> en una concentración de una parte en peso.

TABLA III

10	<u>Ejem- plo</u>	<u>Agente Ten- sioac- tivo</u>	<u>Subida (cm)</u>	<u>Respira- bilidad litros norma- les/min</u>	<u>Grado de com- bustión (cm)</u>	<u>Tiempo de com- bustión (segundos)</u>	<u>Catego- ría</u>
	9	A	18,25	172,6	7,5	48	SE
	10	B	17,8	169,8	6,0	40	SE
15	<u>Ope- ración</u>						
	K-1	AA	18,0	169,8	15,0	63	B

20

Los resultados de la Tabla III muestran que los Agentes Tensioactivos A y B proporcionaron espumas de grado de combustión sustancialmente menor que el Agente Tensioactivo AA testigo que por lo demás es un estabilizador excelente de espumas de uretano de base polialcohol-poli-

25



26 01

éter.

EJEMPLOS 11-16

5                    En estos Ejemplos, se empleó el Agente Tensio-  
activo C preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 anterior,  
como el componente de Agente Tensioactivo de la Formula-  
ción de Espuma A en una concentración de 0,3, 0,5 y 0,6  
partes por cien partes de polialcohol. Se prepararon tam-  
10 bién espumas testigo (Operaciones K-2 a K-4) basadas en  
el Agente Tensioactivo BB arriba identificado como el  
componente de agente tensioactivo de la misma formulación  
en concentraciones de 0,3 y 0,5 partes por cien partes de  
polialcohol. Los resultados de estos ejemplos y operacio-  
15 nes testigo se dan en la Tabla IV que sigue.

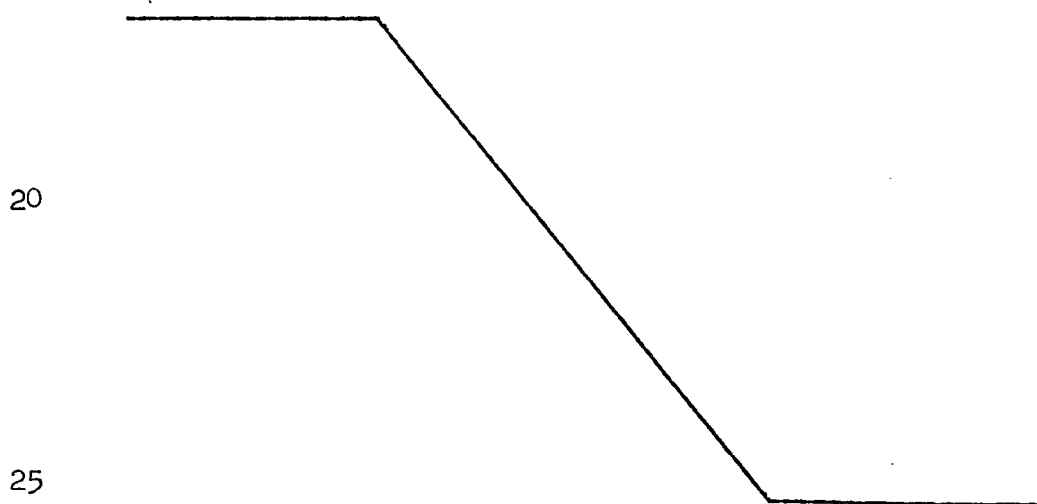


TABLA IV

<u>Ejemplo</u>	--	11	12	--	13	--	14	15	--	16
<u>Operación Testigo</u>	K-2	--	--	K-3	--	K-4	--	--	K-5	--
<u>Agente Tensioactivo</u>	BB <sup>1</sup>	C	C	BB <sup>1</sup>	C	BB <sup>1</sup>	C	C	BB <sup>1</sup>	C
Partes en peso	0,3	0,3	0,6	0,5	0,5	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3
<u>Subida, cm</u>	18,5	18,0	18,8	19,3	19,0	18,5	18,3	18,8	18,8	18,8
<u>Respirabilidad, litros normales/minuto</u>	113,2	121,7	93,4	99,1	93,4	110,4	113,2	90,6	113,2	127,4
<u>Aplastamiento en la parte superior, cm</u>	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
<u>CPCM</u>	14-16	14-16	14-16	14-16	14-16	14-16	14-16	16-18	12-14	12-14
<u>Densidad, gramos/litro</u>	26,59	26,43	26,27 <sup>(2)</sup>	25,95 <sup>(2)</sup>	26,27	26,11	26,91	26,59 <sup>(2)</sup>	25,95 <sup>(2)</sup>	26,91
<u>Grado de combustión, cm</u>	9,0	6,0	6,8	9,8	5,5	9,8	6,5	6,5	9,0	6,3
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	55	37	40	63	39	63	42	40	57	39

- (1) No es un agente tensioactivo de la invención  
 (2) Grieta basal.

267





La comparación de los resultados del Ejemplo 11 con el testigo K-2, del Ejemplo 13 con el testigo K-3, del Ejemplo 14 con el testigo K-4 y del Ejemplo 16 con el testigo K-5, muestra que en todos los casos el producto de espuma estabilizado con el Agente Tensioactivo C modificado con 3-(2-cianoetoxi)propilo de la invención se quemaba en un grado sustancialmente menor que las espumas testigo estabilizadas con el Agente Tensioactivo BB en el que la cadena principal de polisiloxano está sustituida solamente con grupos metilo. Los productos de espuma de los Ejemplos 12 y 15 estabilizados con 0,6 partes del Agente Tensioactivo C exhibían grietas basales, pero eran también de grado de combustión relativamente bajo y de calidad aceptable por lo demás.

EJEMPLOS 17-20

En estos Ejemplos, se prepararon una serie de espumas empleando los Agentes Tensioactivos D y E de los Ejemplos 4 y 5 anteriores, como el componente de agente tensioactivo de la Formulación de Espuma A en la concentración dada en la Tabla V siguiente. La espuma testigo para esta serie fue también la espuma producida en la Operación K-4 que, por conveniencia, se repite en la Tabla V que sigue:

15-12-75

TABLA V

<u>Ejemplo</u>	--	17	18	19	20
<u>Operación testigo</u>	K-4	--	--	--	--
<u>Agente Tensioactivo</u>	BB (1)	D	E	D	E
Partes en peso	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6
<u>Subida, cm</u>	18,5	18,5	18,5	18,8	19,0
<u>Respirabilidad, litros normales/ min</u>	110,4	113,2	121,7	90,6	90,6
<u>Aplastamiento en la parte superior, cm</u>	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
<u>CPCM</u>	14-16	10-12	14-16	14-16	16-18
<u>Densidad, g/l</u>	26,1	26,9	26,6	26,6(2)	26,3(2)
<u>Grado de combustión, cm</u>	9,8	8,0	8,0	8,8	7,8
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	63	56	52	59	51

(1) No es un agente tensioactivo de la invención

(2) Grieta basal





Los resultados de la Tabla V demuestran adicionalmente la eficacia de los agentes tensioactivos de esta invención para proporcionar espuma de base poliéter flexible de combustión lenta y de grado de combustión relativamente bajo.

EJEMPLOS 21-22

En estos ejemplos, se prepararon espumas empleando Agente Tensioactivo F del Ejemplo 6 anterior, como el componente de agente tensioactivo de la Formulación de Espuma A en una concentración de 1,0 y 0,5 partes por cien partes de polialcohol. Como se muestra por los resultados de la Tabla VI siguiente, los productos de espuma de combustión lenta eran de grado de combustión bajo.

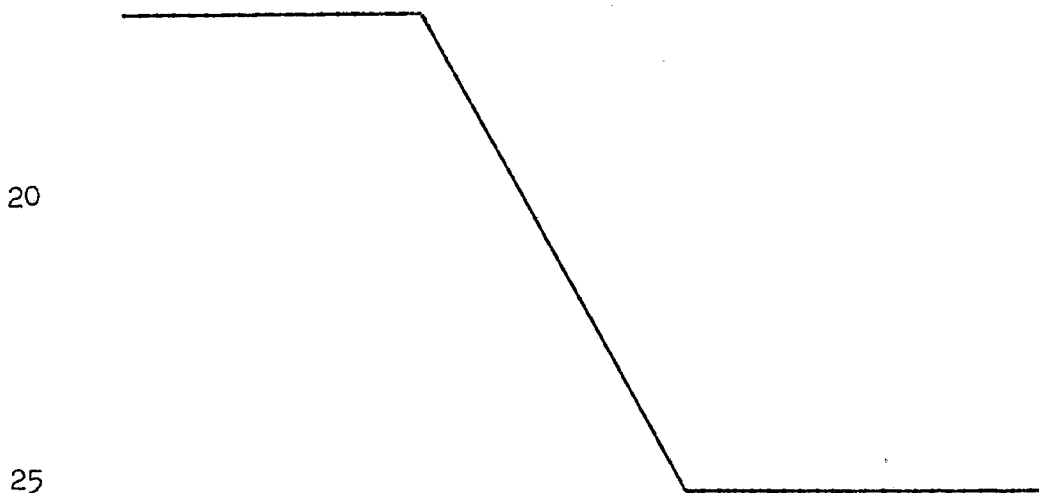




TABLA VI

<u>Ejemplo</u>	<u>21</u>	<u>22</u>
<u>Agente tensioactivo</u>	F	F
5      Partes en peso	1,0	0,5
<u>Subida, cm</u>	19,0	18,5
<u>Respirabilidad, litros normales/min</u>	113,2	124,5
<u>Aplastamiento en la parte superior, cm</u>	Nulo	Nulo
<u>CPCM</u>	14-16	14-16
10 <u>Densidad, g/l</u>	26,4	26,8
<u>Grado de combustión, cm</u>	6,5	6,0
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	38	38

15

EJEMPLOS 23-28

De acuerdo con estos ejemplos, se proporcionó otra serie de espumas de combustión lenta empleando los Agentes Tensioactivos arriba descritos G-1, G-2 y H como el componente de agente tensioactivo de la Formulación de Espuma A. El testigo para esta serie fué la Operación No K-3. El nivel de agente tensioactivo empleado en cada preparación de espuma y los resultados se indican en la Tabla VII que sigue.

15-12-75

TABLA VII

<u>Ejemplo</u>	--	23	24	25	26	26	28
<u>Operación testigo</u>	K-3	--	--	--	--	--	--
<u>Agente tensioactivo</u>	BB (1)	G-1	G-2	H	G-1	G-2	H
Partes en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
<u>Subida, cm</u>	19,3	18,8	18,8	18,8	18,8	18,5	19,3
<u>Respirabilidad, litros normales/min</u>	99,1	135,8	130,2	96,2	116,0	116,0	79,2
<u>Aplastamiento en la parte superior, cm</u>	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo
<u>CPCM</u>	14-16	14-16	14-16	14-16	14-16	12-14	14-16
<u>Densidad, g/l</u>	26,0	26,3	26,9	26,3	26,0	26,3	26,1
<u>Grado de combustión, cm</u>	9,8	5,5	6,3	5,8	6,5	6,8	6,0
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	63	36	42	39	41	48	36

(1) No es un agente tensioactivo de la invención.

26 01





26 D

La inspección de los datos de la Tabla VII indica que los copolímeros modificados con 3-(2-cianoetoxi)propilo de la invención proporcionaron espuma de combustión lenta de grado de combustión sustancialmente menor que la espuma estabilizada con el Agente Tensioactivo BB en el que la cadena principal de polisiloxano está sustituida exclusivamente con grupos metilo.

EJEMPLOS 29-37

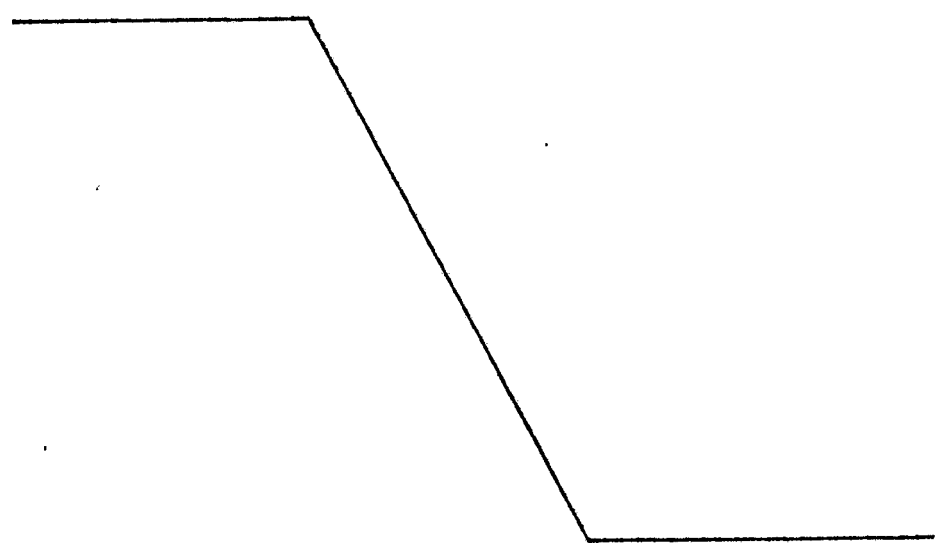
10

De acuerdo con estos ejemplos, se realizó una determinación de potencia de los agentes tensioactivos de esta invención empleando la Formulación de Espuma B que tenía la composición siguiente:

15

20

25



15-12-75



TABLA VIII - FORMULACION DE ESPUMA B

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Polialcohol-poliéter que tiene un índice de hidroxilo de 46, producido por reacción de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno .....	100
	Tolilendiisocianato (Índice 105) (1) ...	57
	Agente de soplado:	
	Agua .....	4,85
	Triclorofluorometano .....	15
10	Dimetiletanolamina .....	0,35
	Octoato estannoso .....	0,3
	Agente Tensioactivo .....	0,6

15                   (1) Tal como se identifica en la nota (1) al pié de la Tabla II.

20                   Tal como se indica, la Formulación de Espuma B contiene 4,85 partes en peso de agua por cada 100 partes en peso de reactivo de polialcohol. Este sistema es usualmente más difícil de estabilizar que las formulaciones más convencionales que contienen menos agua, y proporciona así un ensayo relativamente sensible de potencia del agente tensioactivo. Se incluyó también en esta serie de preparaciones de espuma la preparación de espumas testigo (Operaciones K-6 a K-10) empleando los Agentes Ten-

25



sioactivos arriba descritos BB y BB-1 como el componente de agente tensioactivo de la Formulaci3n de Espuma B. Los resultados se dan en la Tabla IX que sigue:

TABLA IX - ESTUDIO DE POTENCIA

	<u>Testigo y Ejemplo</u>	<u>Agente Tensioactivo</u>	<u>Subida (cm)</u>	<u>Respirabilidad (litros normales/min)</u>	<u>Aplastamiento en la parte superior (cm)</u>
5	K-6	BB (1)	28,5	116,0	1,13
	K-7	BB-1 (2)	29,5	59,4	0,25
10	29	C	28,3	99,1	1,0
	K-8	BB-1 (2)	29,3	82,1	0,25
	30	C	28,3	121,7	1,25
	31	D	28,5	93,4	0,75
15	32	E	28,3	101,9	1,0
	K-9	BB-1 (2)	29,0	93,4	0,25
	33	C	28,3	155,7	1,0
	34	F	25,8	212,3	3,75
20	K-10	BB-1 (2)	29,3	76,4	Ligero
	35	G-1	26,0	175,5	3,5
	36	G-2	25,5	192,4	3,75
	37	H	28,3	113,2	1,5
25	<hr/>				

26 D



(1) No es un agente tensioactivo de la invención; se empleó en una cantidad de 0,6 partes por cada 100 partes de reactivo de polialcohol contenido en la Formulación de Espuma B.

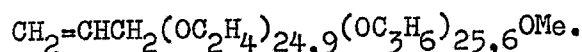
5 (2) No es un agente tensioactivo de la invención; se empleó como una solución activa en un 55% en peso como se ha descrito previamente; por tanto, la concentración de polímero activo es también aproximadamente 0,6 partes por cada 100 partes de reactivo de polialcohol.

10 Desde el punto de vista de la subida de la espuma, los datos de la Tabla IX indican que la potencia de los agentes tensioactivos de la invención es aceptable. Los datos indican también que cuando se utilizan en la Formulación de Espuma B que no es de combustión lenta,  
15 la totalidad de los agentes tensioactivos de la invención tienden a proporcionar una espuma más abierta (como se refleja por los valores de respirabilidad más altos) que los agentes tensioactivos comparativos. En particular, las espumas de los Ejemplos 34-36 eran de una naturaleza porosa y muy abierta (respirabilidad = 212,3, 175,5 y 192,4,  
20 lo cual puede haber contribuido al aplastamiento en la parte superior observado (aproximadamente 3,75 cm) de estas espumas particulares. Por el contrario, en los otros ejemplos de la Tabla IX, así como en las operaciones testigo,  
25 los productos de espuma exhibían un mínimo de aplastamiento.



to en la parte superior y, como se muestra por los datos de las Tablas III-VII en las que los agentes tensioactivos de la invención se emplearon para estabilizar espumas de combustión lenta, no se observó hundimiento alguno de la altura original de la espuma.

De acuerdo con los Ejemplos 38 y 39 siguientes, se prepararon copolímeros polialcohilsiloxano-polioxialcoholeno sustituidos con cianoalcoxialcoholo adicionales ilustrativos de la invención, que se designan aquí como Agentes Tensioactivos J y K. Estas preparaciones comprendían la reacción de hidrosilación catalizada por platino entre hidruros de polimetilsiloxano sustituidos con 3-(2-cianoetoxipropilo), a los que se hace referencia respectivamente como Fluidos de Si-H VII y VIII, y un poli(oxietilen-oxipropileno)éter coronado con metoxi, e iniciado con alcohol alílico (al que se hace referencia como Poliéter C) que tiene la composición media,



Dichos reactivos de Si-H se prepararon por equilibración de mezclas de reacción que contenían los reactivos siguientes como fuentes de las unidades que se indican:

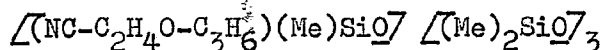
Reactivo (1): Hexametildisiloxano,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , como fuente de las unidades trimetilsiloxi de bloqueo de



los extremos,  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}^-$ .

Reactivo (2): Polímeros cíclicos de dimetilsiloxano destilados para producir el tetrámero cíclico  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ , como fuente de las unidades dimetilsiloxi.

5 Reactivo (3): 3-(2-cianoetoxi)propilheptametilciclotetrasiloxano.



10 como fuente de las unidades de 3-(2-cianoetoxi)propilmetilsiloxi y como fuente adicional de las unidades dimetilsiloxi. Como ejemplo ilustrativo de la manera en que se preparó este reactivo, se da el siguiente: El tetrámero cíclico,  $\left[ (\text{Me})_2\text{SiO} \right]_3 \left[ (\text{Me})(\text{H})\text{SiO} \right]$ , en una cantidad de  
15 250 g se calentó a 60°C, seguido por la adición al mismo de 0,3 ml de solución de catalizador de platino preparada por reacción de ácido cloroplatínico con alcohol octílico. Un calentamiento ulterior a 90°C fué seguido por  
20 la adición de 97,3 g de alil-2-cianoetil-éter durante un período de 15 minutos. La temperatura de la reacción se mantuvo por sí misma a aproximadamente 100°C-127°C. La mezcla de reacción se trató con bicarbonato de sodio, coadyuvante de filtración y carbón vegetal, y luego se filtró y se destiló a vacío (es también adecuada una destilación  
25 de arrastre a vacío) para proporcionar el correspondiente



tetrámero cíclico modificado con 3-(2-cianoetoxi)propilo que tiene un punto de ebullición de 110<sup>o</sup>-112<sup>o</sup>C a una presión de 3,0 mm de mercurio.

5                    Reactivo (4): Metilhidrogenosiloxano polímero, como fuente de las unidades  $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$ .

Los detalles de las preparaciones respectivas de los Fluidos de Si-H VII y VIII se dan a continuación.

10                    Preparación del Fluido de Si-H VII

Se preparó una mezcla de reacción que contenía los Reactivos (1)-(4) antes citados en las cantidades siguientes:

15                    Reactivo (1): 1,14 g, correspondiente a 0,014 moles de la unidad  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ;

Reactivo (2): 15,54 g, correspondiente a 0,21 moles de la unidad  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ;

20                    Reactivo (3): 27,6 g, correspondiente a 0,21 moles de la unidad  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ , y 0,07 moles de la unidad  $(\text{NC-C}_2\text{H}_4\text{O-C}_3\text{H}_6)(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$ ; y

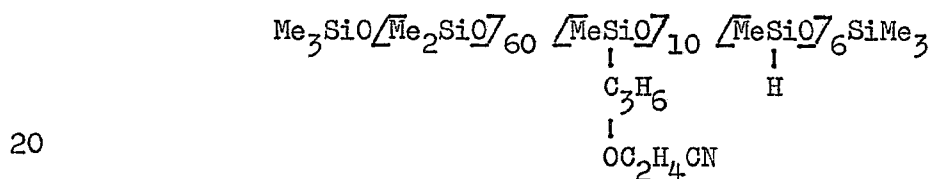
Reactivo (4): 2,52 g, correspondiente a 0,042 moles de la unidad  $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$ .

25                    Se añadió también ácido sulfúrico concentrado (98%) en una cantidad total de aproximadamente 1,5 g.

26



La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante aproximadamente 22 horas. El producto de reacción equilibrado se neutralizó con exceso de bicarbonato de sodio, se trató con coadyuvante de filtración (Hyflo Super-Cel) y carbón vegetal (Darco G-60), seguido por filtración a presión y destilación de arrastre a vacío del tolueno que se había añadido durante la filtración. El producto líquido residual (32,7 g) tenía una viscosidad Brookfield de 27<sup>0</sup> centipoises y un peso molecular medio de 8600 determinado por Cromatografía de Permeabilización con Gel (C.P.G.). En el análisis del contenido de Si-H, el producto arrojó 20,2 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/g. Sobre la base de las propiedades de reactivos empleadas, normalizadas a dos moles de unidades de bloqueo en los extremos Me<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, la composición media del producto líquido equilibrado se expresa como sigue:



A este producto se hace referencia aquí como Fluido de Si-H VII

Preparación del Fluido de Si-H VIII



Se preparó una mezcla de reacción que contenía los Reactivos (1)-(4) antes citados en las cantidades siguientes:

5            Reactivo (1): 0,8 g, correspondientes a aproximadamente 0,01 mol de la unidad  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ;

Reactivo (2): 10,4 g, correspondientes a 0,14 moles de la unidad,  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ;

10           Reactivo (3): 27,6 g, correspondientes a 0,21 moles de la unidad,  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ , y 0,07 moles de la unidad  $(\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6)(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$ ; y

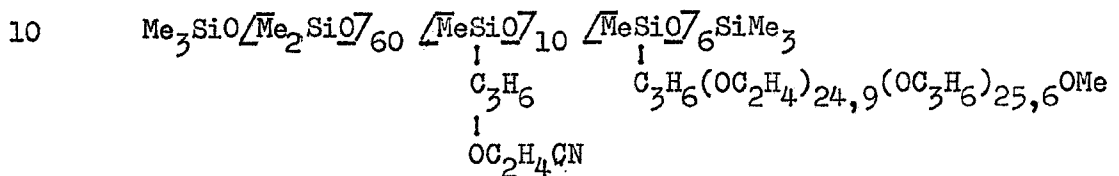
Reactivo (4): 2,3 g, correspondientes a aproximadamente 0,04 moles de la unidad,  $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ .

La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante aproximadamente 22 horas en presencia de aproximadamente 1,5 g de ácido sulfúrico concentrado. El producto equilibrado se neutralizó luego con un exceso de bicarbonato de sodio, se trató con coadyuvante de filtración y con carbón vegetal, seguido por filtración a presión y separación por destilación de arrastre a vacío del tolueno que se había añadido durante la filtración. El producto líquido residual (23,6 g) tenía una viscosidad Brookfield de 400 centipoises y un peso molecular medio de 11.000 (C.P.G.). Por análisis del contenido de Si-H, el producto arrojó un resultado de 21,3  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2/\text{g}$ . Sobre la base de las proporciones de reactivos empleadas, normali-

15  
20  
25



ml. El producto de reacción se enfrió, se trató con bicarbonato de sodio, coadyuvante de filtración y carbón vegetal, y posteriormente se filtró a presión y se liberó de productos volátiles por destilación de arrastre a vacío. El producto de reacción líquido, designado aquí como Agente Tensioactivo J, tenía una viscosidad de 2100 centipoises, un peso molecular medio de 25.000 (C.P.G.), y se le asigna la composición media siguiente,



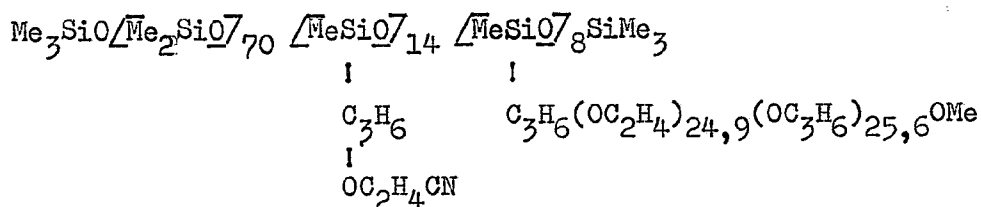
15

EJEMPLO 39

PREPARACION DEL AGENTE TENSIOACTIVO K

El copolímero de este ejemplo se preparó y trató sustancialmente como se describe en el Ejemplo 38, empleando 15 g de Fluido de Si-H VIII y 53,5 g de Poliéter C en 40 g de tolueno. El producto de reacción líquido, al que se hace referencia aquí como Agente Tensioactivo K, tenía una viscosidad de 2300 centipoises, un peso molecular medio de 33.000 (C.P.G.), y se le asigna la composición media siguiente,

20  
 25



5

EJEMPLOS 40-41

De acuerdo con estos ejemplos, se prepararon espumas de uretano polialcohol-poliéter flexibles y de combustión lenta, empleando los Agentes Tensioactivos J y K como los respectivos estabilizadores de espuma. Además del agente tensioactivo, los restantes componentes de la mezcla de reacción productora de la espuma (Formulación de Espuma C) eran como se identifica en la Tabla X siguiente:

15

20

25

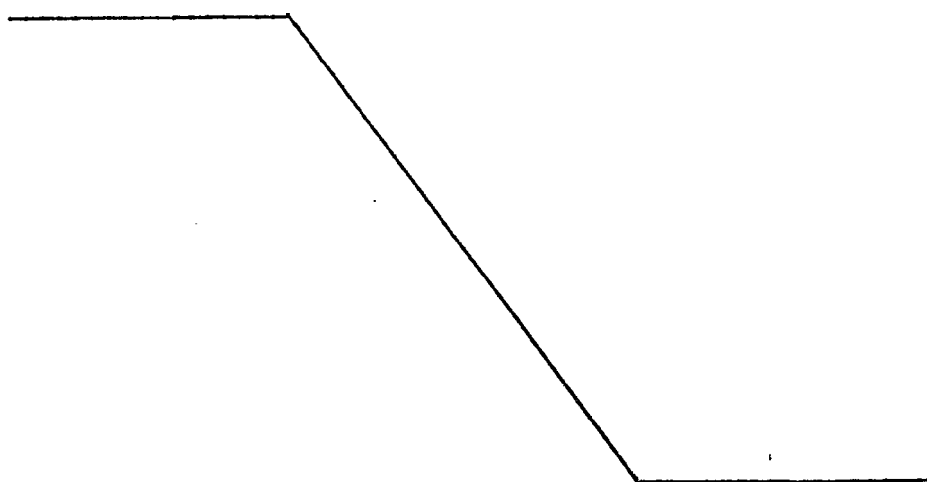




TABLA X - FORMULACION DE ESPUMA C

	<u>Componentes</u>	<u>Partes en Peso</u>
5	Poliálcohol-poliéster que tiene un Índice de Hidroxilo de aproximadamente 46 producido por reacción de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno	100
	Tolilendiisocianato (Índice 105)(1)	48,4
	Agua	4
10	Bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter, empleado como una solución al 70% en peso en dipropilenglicol	0,1
	Octoato estannoso	0,25
	Tris(2,3-dicloropropil)fosfato	12,5
	Agente tensioactivo	0,6

15

\_\_\_\_\_

(1) Como se identifica en la nota (1) al pié de la Tabla II

\_\_\_\_\_

20

En estas preparaciones de espuma, se siguió el procedimiento general de producción de la espuma arriba descrito. Los resultados se dan en la Tabla XI siguiente.

25





TABLA XI

<u>Ejemplo</u>	<u>40</u>	<u>41</u>
<u>Agente Tensioactivo</u>	J	K
<u>Subida, cm</u>	17,5	17,5
5 <u>Respirabilidad, litros normales/ minuto</u>	96,2	73,6
<u>Grado de combustión, cm</u>	5,0	4,5
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	41,1	38,3

10

EJEMPLOS 42-43

De acuerdo con estos ejemplos, se realizó una determinación de potencia de los Agentes Tensioactivos J y K. Además del agente tensioactivo, los restantes componentes de la mezcla de reacción productora de la espuma (Formulación de Espuma D) fueron como se identifica en la Tabla XII siguiente:

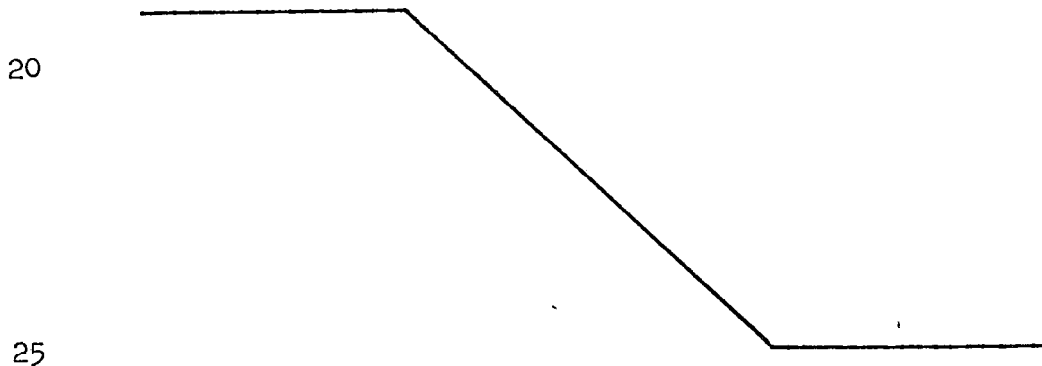


TABLA XII - FORMULACION DE ESPUMA D

	<u>Componente</u>	<u>Partes en Peso</u>
5	Polialcohol-poliéter que tiene un Índice de Hidroxilo de aproximadamente 46, producido a partir de glicerina, propilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno	100
	Tolilendiisocianato (1)	57
	Agente de soplado:	
	Agua	4,85
10	Triclorofluorometano	15,0
	Dimetiletanolamina	0,35
	Octoato estannoso	0,3
	Agente tensioactivo	0,6

15

(1) Como se define en la nota (1) al pié de la Tabla II.

20

Como espuma testigo (Operación K-11), se empleó el Agente Tensioactivo BB arriba identificado como el componente de agente tensioactivo de la Formulación de Espuma D con una concentración de 0,6 partes por cada 100 partes del reactivo de polialcohol-poliéter. Los resultados de estas preparaciones de espuma se dan en la

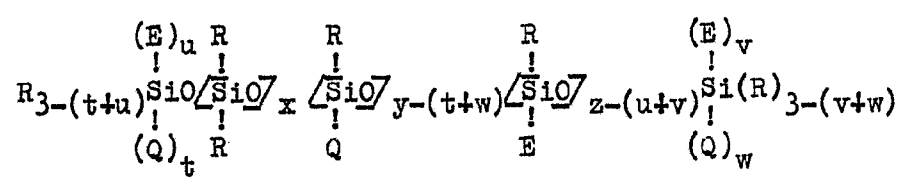
25



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

5 1ª.- Un procedimiento para preparar espumas  
flexibles de poliuretano que comprende simultáneamen-  
te hacer reaccionar y convertir en espuma una mezcla  
de reacción que contiene: (a) un reactivo de polialco-  
hol-poliéster que contiene un promedio de al menos dos  
10 grupos hidroxilo por molécula; (b) un reactivo de po-  
liisocianato que contiene al menos dos grupos isocia-  
nato por molécula; (c) un agente de soplado; (d) un ca-  
talizador que comprende una amina; y (e) un estabili-  
zador de espuma que comprende copolímeros polisiloxano-  
-polioxialcoholeno que tiene la composición media,

15



20 en la que: R es alcoholo que tiene de 1 a 10 átomos de  
carbono; Q es un grupo éter que contiene ciano que tie-  
ne la fórmula,  $-(O)_q R'OR''CN$ , donde  $q$  es cero o uno, R'  
es alcoholeno divalente de 3 a 8 átomos de carbono y  
R'' es alcoholeno divalente de 2 a 4 átomos de carbono;  
25 E es un bloque de polioxialcoholeno que tiene la fór-

23-12-75



mula,  $-(R^o)_p-(OC_aH_{2a})_b-OG$ , donde  $R^o$  comprende un grupo alcoholeno divalente uno de cuyos átomos de carbono está unido a silicio,  $G$  es un grupo orgánico de coronamiento,  $p$  es cero o uno,  $a$  tiene un valor de 2 a 4 con tal que aproximadamente 20 a aproximadamente 65% en peso de la cadena polioxialcoholeno,  $-(OC_aH_{2a})_b-$ , esté constituido por unidades oxietileno, y  $b$  tiene un valor medio tal que el peso molecular medio de la cadena es de aproximadamente 1000 a aproximadamente 6000;  $t$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , la suma  $t + u$  y la suma  $v + w$  son independientemente cero o uno, y cada una de las sumas  $t + w$  y  $u + v$  es independientemente cero, uno o dos;  $x$  tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200;  $y$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; y  $z$  tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30.

2ª.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1ª, en el que dicha mezcla de reacción contiene un retardante de la llama como un componente adicional de la misma.

3ª.- Un procedimiento para preparar espumas flexibles de poliuretano.

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

25



Esta Memoria consta de ciento cincuenta y una  
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 DIC. 1975

P. A.

Alberto de Elorza  
Por Poder  
*Al*

23-12-75  
IGE/JAR.