



10 ES	11 21	NUMERO 449305	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 28-6-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.321
C-9442-SP

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
592.128	30-6-75	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN METODO PARA PRODUCIR ESPUMA DE POLIURETANO"
--

71 SOLICITANTE (S) UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de America
--

72 INVENTOR (ES) Bernard Kanner y Bela Prokai
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

P-63.321

1 La presente invención se refiere a una nueva clase particular de polialcoholesiloxanos sustituidos y al uso de los mismos en la formación de espuma de poliuretano de alta elasticidad.

5 Es bien sabido en la técnica que se obtienen polímeros de uretano mediante la reacción de poliisocianatos orgánicos y compuestos orgánicos que contienen hidrógenos activos tales como, por ejemplo, poliéter-poliol. Asimismo es bien sabido que la reacción se efectúa habitualmente en presencia de uno o más activadores y que se proporciona acción de inflación cuando se desean productos celulares. Al producir espuma de uretano de poliéter, flexible, convencional, la velocidad de reacción y el calor generado mediante la reacción exotérmica entre el poliisocianato y el poliéter-poliol es suficiente para curar el centro de la espuma producida pero la temperatura de la superficie no se eleva habitualmente hasta un valor lo suficientemente alto para curar rápidamente el exterior. Por consiguiente, es necesario en la práctica comercial un tratamiento prolongado de curado posterior, a temperatura alta, para proporcionar un producto espumado de propiedades satisfactorias.

Un avance relativamente reciente en la tecnología de las espumas de poliuretano es la llegada de mezclas de reacción que tienen una reactividad suficientemente alta para proporcionar reacciones más rápidas y más completas durante la formación del polímero y su expansión. Como resultado, el tiempo global de tratamiento incluyendo el curado posterior a temperatura alta, si es que le hay, se reduce sustancialmente. Básicamente, la naturaleza más fuertemente exotérmica de tales mezclas de reacción es proporcionada por el empleo de

1 poliéter-polióles que poseen un elevado contenido de grupos
hidroxilo primarios. Tales espumas son deseables en especial
para aplicaciones de almohadillado en vista de sus excelentes
propiedades físicas. Entre estas propiedades están una
5 combustibilidad reducida con respecto a la espuma de poliéter
convencional, baja fatiga a la flexión lo que significa
larga duración como material para almohadillado, y alta elasticidad
que es por lo general, de aproximadamente 55 a aproximadamente 70
10 por ciento, medida mediante el procedimiento
de ensayo normal ASTM D-1564-69. En vista de esta última característica,
tales espumas reciben comunmente el nombre de espumas de "alta elasticidad".

Debido a la rápida subida de la consistencia del gel de sistemas de espuma de alta elasticidad, la espuma puede
15 ser proporcionada a veces sin tensioactivo. Sin embargo, típicamente,
las espumas de alta elasticidad producidas sin un tensioactivo o estabilizador
tienen una estructura celular muy irregular. Por consiguiente, es deseable
habitualmente incluir un tensioactivo de silicosa como componente adicional
20 de formulaciones de espuma de alta elasticidad con objeto de controlar
la uniformidad celular y reducir al mínimo la tendencia de la espuma a sedimentar.
Los tensioactivos requeridos para la estabilización de espuma de poliéter flexible,
convencional, son insatisfactorios para espumas de alta elasticidad,
25 debido a que se sobreestabilizan, ocasionando una espuma sumamente rígida
y una contracción excesiva. Si se pretende corregir este problema reduciendo
la concentración de tales tensioactivos a un nivel que elimine la contracción,
las células no se estabilizan satisfactoriamente y la estructura de la espuma
30 se hace irregular y basta.

1 Es sabido que los aceites de dimetilsilicona sin modi-
ficar, de baja viscosidad, que tienen una distribución estre-
cha de peso molecular bajo, son estabilizadores útiles para
espumas de alta elasticidad. Entre otras clases de tensioac-
5 tivos para espumas de alta elasticidad se encuentran:

(1) los copolímeros de polisiloxano-polioxialcoholeno de pe-
so molecular relativamente bajo, descritos en la Patente de
Estados Unidos 3.741.917; (2) la clase particular de siloxa-
nos modificados con aralcoholo descrita en la Patente de Es-
10 tados Unidos 3.839.384; (3) los siloxanos modificados con
cianoalcoholo y cianoalcoxi descritos en la Patente Belga
809.978; y (4) los siloxanos modificados con cianoalcoxi-
alcoholo y cianoalcoxi-
alcoxi descritos en la Patente Belga
809.979.

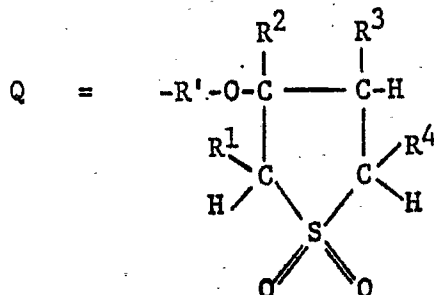
15 Es un objeto principal de la presente invención propor-
cionar una nueva clase de siloxanos que son especialmente
útiles como componentes tensioactivos de formulaciones de es-
puma de poliuretano que contienen un reactivo de poliéter-po-
liol que tiene un contenido de hidroxilo primario alto, tales
20 como, en particular, formulaciones de espuma de alta elasti-
cidad. Otros diversos objetos y ventajas de la presente in-
vención se harán evidentes para los expertos en la técnica,
de la descripción que se acompaña.

Como preámbulo a la descripción de la presente inven-
25 ción, ha de hacerse notar que la Solicitud de Patente español
la 449.306 describe clases particulares de hidruros de poli-
alcoholilsiloxano sustituidos con sulfolaniloxialcoholo y copo-
límeros de polialcoholilsiloxano-polioxialcoholeno sustituidos
con sulfolaniloxialcoholo, y un método para proporcionar es-
30 pumas de poliuretano flexibles de poliéter y poliéster, en

1 presencia de los copolímeros como estabilizadores de espuma.
Asimismo hay que hacer notar la Solicitud de Patente españo-
la 449.304. La última Solicitud de Patente describe sulfolanil-
loxialcoholil-heptaalcoholilciclotetrasiloxanos y polímeros de
5 los mismos auto-equilibrados. Dichas Solicitudes de patente,
sin embargo, no describen la clase particular de siloxanos a
que pertenecen las enseñanzas de la presente invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención se
proporciona una clase particular de polialcoholilsiloxanos sus-
10 tituidos con sulfolaniloxialcoholo que constan esencialmente
de : (1) unidades siloxi monofuncionales (M^o) cuyos átomos
de silicio respectivos tienen dos alcoholos unidos a ellos,
siendo alcoholo o sulfolaniloxialcoholo (Q) el tercer grupo
orgánico unido a silicio; (2) un promedio entre aproximada-
15 mente 0,5 y aproximadamente 10 moles de unidades dialcoholilsiloxi
(X) por cada dos moles de M^o ; y (3) de cero hasta un pro-
medio de aproximadamente 10 moles, por cada dos moles de M^o ,
de unidades monoalcoholilsiloxi difuncionales (Y) en las que
el segundo grupo orgánico unido a silicio es sulfolaniloxi-
20 alcoholo, con tal que un promedio de al menos aproximadamen-
te 0,5 y no más de aproximadamente 10 moles de grupos sulfo-
laniloxialcoholo (Q) se encuentren presentes en dichos sulfo-
laniloxialcoholil-polialcoholilsiloxanos por cada dos moles de M^o .

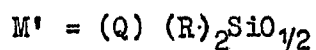
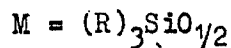
Como se ha indicado, los grupos esenciales sulfolanilo-
25 xialcoholo unidos a silicio de los siloxanos de la presente
invención se denominan colectivamente en esta Memoria con el
símbolo "Q" e incluyen cualquiera de los radicales monovalen-
tes representados por la fórmula,



en la que R' es alcoholeno bivalente que tiene de dos a ocho átomos de carbono; y R¹, R², R³ y R⁴ mostrados unidos a los átomos de carbono en las posiciones dos a cinco del anillo, respectivamente, son independientemente hidrógeno o alcohol de uno a cuatro átomos de carbono.

Los restantes grupos orgánicos unidos a silicio de los siloxanos descritos en esta Memoria, son alcohol a los que se hace referencia en la Memoria con el símbolo "R". Como se ha definido para el propósito de toda la Memoria Descriptiva, el símbolo "R" indica alcoholes de uno a cuatro átomos de carbono.

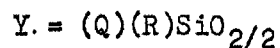
En las unidades silóxi monofuncionales representadas por M^o, los átomos de silicio respectivos están unidos a dos alcoholes (R), siendo sulfolaniloxialcoholo (Q) o alcoholo (R) el tercer grupo orgánico unido a silicio. Así pues, se encuentran incluidas dentro de la extensión de M^o unidades siloxi monofuncionales que tienen las fórmulas unitarias siguientes, que, por brevedad, son también denominadas individualmente en esta Memoria como unidades M y M' según se indica:



En cualquier composición de siloxano dada de la presente invención las unidades M^o pueden ser iguales o diferentes

1 unas de otras.

En las unidades siloxi difuncionales al menos uno de los dos grupos orgánicos unidos a los respectivos átomos de silicio es alcoholilo y el segundo grupo orgánico unido a si-
 5 licio es o bien alcoholilo, como en las unidades X, o el grupo sulfolaniloxialcoholilo (Q) citado, como en las unidades Y, cuando estas últimas unidades se encuentran presentes. Así pues, las unidades difuncionales X e Y tienen las siguientes fórmulas unitarias respectivas:



Los polialcoholilsiloxanos modificados con sulfolaniloxialcoholilo descritos en esta Memoria, pueden contener cualquier combinación o subcombinación de las unidades siloxi
 15 respectivas dentro de la extensión de M^0 , X e Y, con tal que la composición promedia contenga entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 moles de X y entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 moles de Q por cada dos moles de M^0 . Habitualmente, los sulfolaniloxialcoholil-polialcoholilsiloxanos de
 20 la invención contienen, por termino medio, entre aproximadamente uno y aproximadamente 8,5 moles de unidades X y no más de aproximadamente seis moles de Q, por cada dos moles de M^0 .

Concordando con la definición anterior y, desde el punto de vista de la naturaleza y proporciones relativas de las
 25 unidades siloxi monómeras, los sulfolaniloxialcoholil-polialcoholilsiloxanos de la presente invención tienen la siguiente composición promedia, expresada sobre la base normalizada de un total de dos moles de unidades monofuncionales (M^0), éstos es, por mol promedio de polímero:

30
$$\left[(Q)(R)_2SiO_{2/2} \right]_q \left[(R)_3SiO_{2/2} \right]_r \left[(R)_2SiO_{2/2} \right]_x \left[(R)(Q)SiO_{2/2} \right]_y$$

 en la que:

1 Q es sulfolaniloxialcoholo unido a silicio, según se ha definido anteriormente;

R es alcoholo de uno a cuatro átomos de carbono;

5 q es cero o cualquier número positivo teniendo un valor promedio de no más de dos;

r es cero o cualquier número positivo teniendo un valor promedio de no más de dos, y el valor promedio de la suma q+r es dos;

10 x tiene un valor promedio entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10; e

y es cero o cualquier número positivo teniendo un valor promedio de no más de aproximadamente 10, con tal que el valor promedio de la suma q+y sea por lo menos de aproximadamente 0,5 y no más de aproximadamente 10.

15 Es evidente, por consiguiente, que la suma q+y corresponde al número total de grupos Q contenidos en un mol promedio de polímero y que cuando o bien q ó y es cero, el otro debe ser por lo menos 0,5. Es evidente también que cuando tanto q como r son números positivos, los polisiloxanos de
20 la invención contienen ambos tipos de las unidades monofuncionales respectivos.

Los sulfolaniloxialhil-polialcoholosiloxanos de la invención son en general útiles como composiciones que proporcionan tensioactivos, y encuentran aplicación particular en
25 la formación de espuma de alta elasticidad.

Por consiguiente, otro aspecto de la presente invención proporciona un método para producir espuma de poliuretano de alta elasticidad. El método comprende hacer reaccionar y formar espuma una mezcla de reacción que contiene: (a)
30 un reactivo de poliol orgánico que comprende un polieter-po-

1 liol que tiene un contenido de hidroxilo primario promedio
entre aproximadamente 35 y aproximadamente 90 moles por cien
to y una funcionalidad de hidroxilo promedia entre 2,1 y a-
proximadamente 5; (b) un reactivo de poliisocianato orgánico
5 que contiene por lo menos dos grupos isocianato por molécula;
(c) un agente de insuflación, (d) un catalizador que compren-
de una amina terciaria; y (e) un componente de estabilización
de la espuma que comprende los sulfolaniloxialcohol-poliialco-
hilsiloxanos de la presente invención. Cuando se desea espu-
10 ma de alta elasticidad de propiedades de soportar carga mejo-
radas, el reactivo de poliól orgánico contiene adicionalmen-
te un polímero/polieter-poliol producido mediante la polime-
rización-in situ de al menos un monómero etilénicamente in-
saturado en un polieter-poliol.

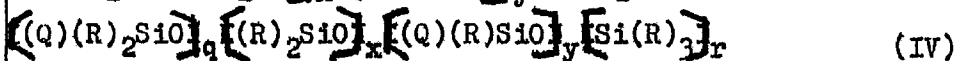
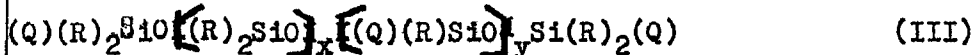
15 En su utilización para formar espuma de alta elastici-
dad, los sulfolaniloxialcohol-poliialcoholhilsiloxanos pueden
ser introducidos en las mezclas de reacción para producir es-
puma, o bien como tales, como una solución en una diversidad
de líquidos orgánicos, en combinación con diversos aditivos
20 orgánicos que incluyen tensioactivos orgánicos, o en combina-
ción con uno o más de los reactivos que forman uretanos, a-
gentes de insuflación o catalizadores de amina.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION Y REALIZACIONES PREFERIDAS

25 La funcionalidad de los respectivos tipos de unidades
estructurales representadas por M^o, X e Y, de los siloxanos
de esta invención, denota el número de átomos de oxígeno a
que está unido el átomo de silicio (Si) de cualquier unidad
particular. Dado que cada átomo de oxígeno es compartido por
30 un átomo de silicio (Si') de otra unidad, la funcionalidad

1 denota también el número de enlaces mediante los cuales la
unidad particular puede unirse a otra porción del polímero
a través de uniones $-Si-O-Si-$. Por consiguiente, al expre-
sar las fórmulas individuales de las respectivas unidades de
5 los siloxanos de esta invención, se usan subíndices fraccio-
narios en los que el valor del numerador define la funciona-
lidad (es decir el número de átomos de oxígeno asociados al
átomo de silicio de la unidad particular), y el denominador,
que en cada caso es 2, indica que cada átomo de oxígeno es
10 compartido con otro átomo de silicio. En vista de su monofun-
cionalidad, las unidades M^o son unidades de terminación de
cadena o de bloqueo extremo y sus átomos de oxígeno respec-
tivos están compartidos con silicio de otra unidad que puede
ser X y, cuando se encuentra presente, Y. Por otra parte, X
15 e Y son difuncionales y por tanto los dos átomos respectivos
asociados a cada uno de sus átomos de silicio están comparti-
dos con átomos de silicio respectivos de otras unidades. Así
pues, las unidades difuncionales que intervienen pueden es-
tar distribuidas en el siloxano al azar, alternadamente, como
20 sub-bloques de unidades del mismo tipo que se repiten, o en
cualquier combinación de tales disposiciones. Además, aún
cuando los líquidos de siloxano de la invención pueden ser
compuestos químicos individuales, son habitualmente mezclas
de especies individuales de siloxanos que se diferencian en
25 el peso molecular y en el tipo, disposición y proporciones
relativas de unidades. Por tanto, según se expresa en esta
Memoria, los parámetros empleados para denotar las proporcio-
nes relativas de unidades (por ejemplo, x e y) son valores
promedios y están basadas en la proporciones relativas de re-
30 activos de los que derivan las respectivas unidades. Ha de

entenderse además que, conforme a lo habitual en la técnica a que pertenece la presente invención, según se ha expresado aquí, las formulas de los polimeros de siloxano indican su composición empírica global promedia en vez de cualquier disposición ordenada particular de unidades, o peso molecular de cualquier especie de siloxano individual particular. Con este concepto, la composición promedia de los tipos respectivos de sulfolaniloxialcohol-polialcohol-siloxanos representados por la Fórmula I anterior, puede ser expresada por las fórmulas siguientes en las que las diversas unidades siloxi se muestran en forma combinada químicamente:

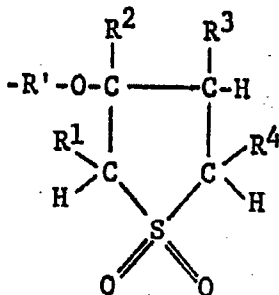


en las que: el valor promedio de \underline{x} está comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10, y es habitualmente al menos aproximadamente uno y no más de aproximadamente 8,5; el número promedio total de grupos sulfolaniloxialcohol o grupos Q está entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 y es habitualmente no superior a 6 aproximadamente; y, en la Fórmula IV, \underline{q} y \underline{r} son números positivos con tal que su suma sea dos. Es evidente por tanto, que: (1) en la Fórmula II, el valor promedio de \underline{y} es al menos aproximadamente 0,5 y no más de aproximadamente 10; (2) en la Fórmula III, \underline{y} puede ser cero o cualquier número positivo hasta aproximadamente 8; y (3) en la Fórmula IV, el valor promedio de $\underline{q+y}$ está entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10, siendo el valor máximo de \underline{y} 10 menos el valor de \underline{q} . Por ejemplo, en la Fórmula IV, cuando \underline{q} es 0,5 (y por tanto \underline{r} es 1,5), \underline{y} puede ser cero, 0,1, 0,5, 0,8, 1,2, 1,5 etc. hasta un valor máximo de 9,5. Además, en relación con la Fórmula IV, es evidente así-

1 mismo que cuando q tiene un valor de menos de 0,5, tal como
 0,25, el polímero debe contener unidades Y y el valor prome-
 dio mínimo correspondiente de y es 0,25.

Los grupos R unidos a silicio son alcoholes que tienen
 5 de uno a cuatro átomos de carbono, incluyendo alcoholes de
 cadena lineal y ramificada. Son ilustrativos de grupos ade-
 cuados representados por R: metilo, etilo, n-propilo, isopro-
 pilo, n-butilo y t-butilo. De estos, es especialmente adecua-
 do el metilo. Ha de entenderse que los grupos R pueden ser
 10 los mismos en todos los siloxanos descritos en esta Memoria
 o pueden ser diferentes tanto entre unidades como en el in-
 terior de las mismas, sin apartarse de la extensión de esta
 invención. Por ejemplo, cuando las unidades monofuncionales
 de bloqueo extremo son M, es decir, $(R)_3SiO_{1/2}^-$, pueden ser
 15 unidades trimetilsiloxi y las unidades difuncionales,
 $R_2SiO_{2/2}$, pueden ser unidades dietilsiloxi y/o metiletilsiloxi.

En los sustituyentes Q de los siloxanos de esta inven-
 ción, es decir, en



25 Los grupos R^1 a R^4 son, como se ha indicado anteriormente,
 hidrógeno o alcoholes de C_1 a C_4 . Habitualmente no más de
 dos son alcoholes, como en el núcleo 2,4-dimetilsulfolan-3-
 -iloxialcoholo. Preferiblemente, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4
 30 es hidrógeno. El grupo R' de Q es un radical alcoholeno biva

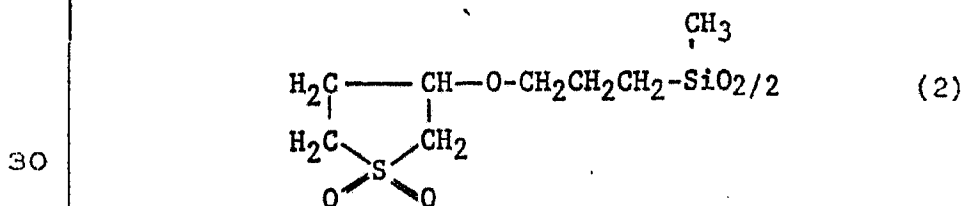
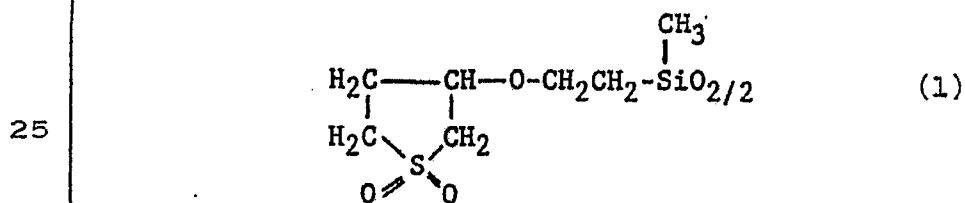
1 lente que incluye radicales lineales y ramificados, de la serie $-C_cH_{2c}-$, donde c es un número entero que tiene un valor de dos a ocho. Son ilustrativos de los radicales alcohileno bivalentes saturados, lineales y ramificados, representados

5 por $-R'-$, los siguientes en que la valencia del átomo de carbono designado en la posición uno está satisfecha por un enlace a silicio de las unidades Y y/o M', estando satisfecha la otra valencia de $-R'-$ por el enlace a oxígeno del grupo sulfolaniloxi de Q: etileno; 1,3-propileno o trimetileno;

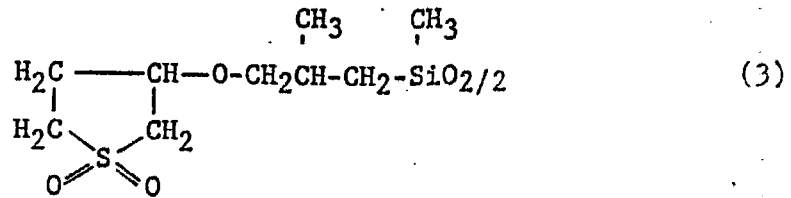
10 1,2-propileno; 2-metil-1,3-propileno; 1-metil-1,3-propileno; 1-etil-etileno; 1,4-butileno o tetrametileno; 3-metil-1,3-propileno; 3-etil-1,3-propileno; 1,5-pentileno o pentametileno; 4-metil-1,4-butileno; 1,6-hexileno o hexametileno; 1-metil-3,3-dimetil-1,3-propileno; 1-etil-2,2-dimetil-etileno;

15 4,4-dimetil-1,4-butileno; 3-propil-1,3-propileno; 1-etil-1,4-butileno; 1-propil-1,3-propileno; 1,8-octileno u octametileno; y semejantes. Preferiblemente, $-R'-$ tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, lo más preferiblemente, tiene tres o cuatro átomos de carbono.

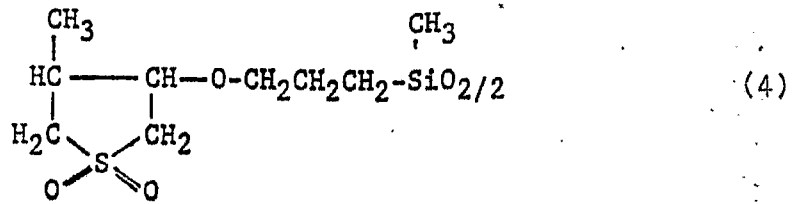
20 Son ilustrativas de las unidades Y $[(Q)(R)SiO_{2/2}]$ de los polialcohilsiloxanos modificados con sulfolaniloxialcoholo descritos en esta Memoria, las siguientes :



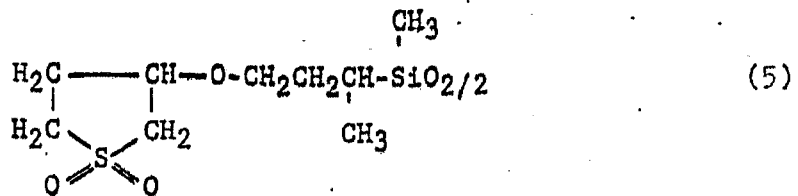
1



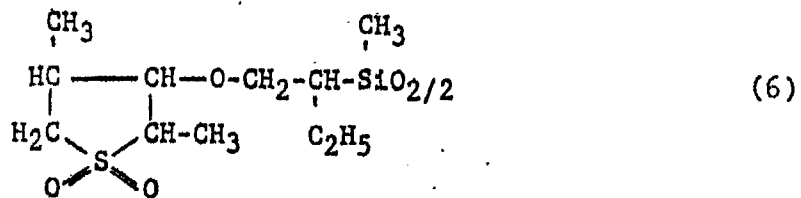
5



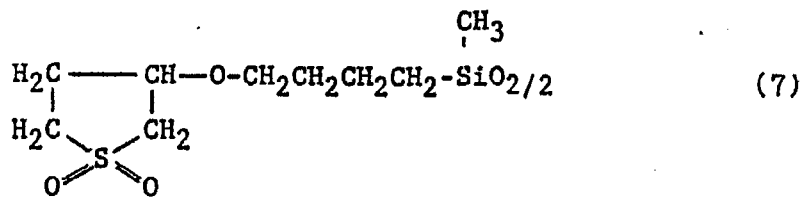
10



15



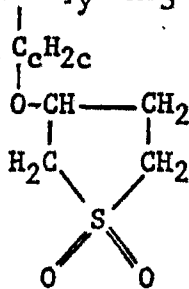
20



y las unidades correspondientes en las que el grupo metilo
 25 unido al silicio es etilo, propilo, butilo y semejantes. Ha
 de comprenderse que los siloxanos de esta invención pueden
 contener cualquiera de las diversas unidades Y ilustradas
 por lo anterior, como esencialmente el único tipo de unidad
 difuncional sustituida con Q, o los siloxanos pueden estar
 30 constituidos por cualquier combinación de las mismas.

1 Son ilustrativas de las unidades monofuncionales (M')
 2 sustituidas con Q las unidades sulfolaniloxialcohol-dialco-
 3 hilsiloxi correspondientes tales como: sulfolan-3-iloxietil-
 4 -dimetilsiloxi en donde Q es como en (1) anterior; 3-(sulfo-
 5 lan-3-iloxi)propil-dimetilsiloxi, en donde Q es como en (2)
 6 anterior; 2-metil-3-(sulfolan-3-iloxi)propil-dimetilsiloxi
 7 en donde Q es como en (3) anterior; 3-(4-metil-sulfolan-3-ilo-
 8 xi)propil-dimetilsiloxi en donde Q es como en (4) anterior;
 9 1-metil-3-(sulfolan-3-iloxi)propil-dimetilsiloxi en donde Q
 10 es como en (5) anterior; 1-(2,4-dimetil-sulfolan-3-iloxi)et-
 11 til-dimetilsiloxi en donde Q es como en (6) anterior; y 4-(
 12 sulfolan-3-iloxi)butil-dimetilsiloxi en donde Q es como en
 13 (7) anterior.

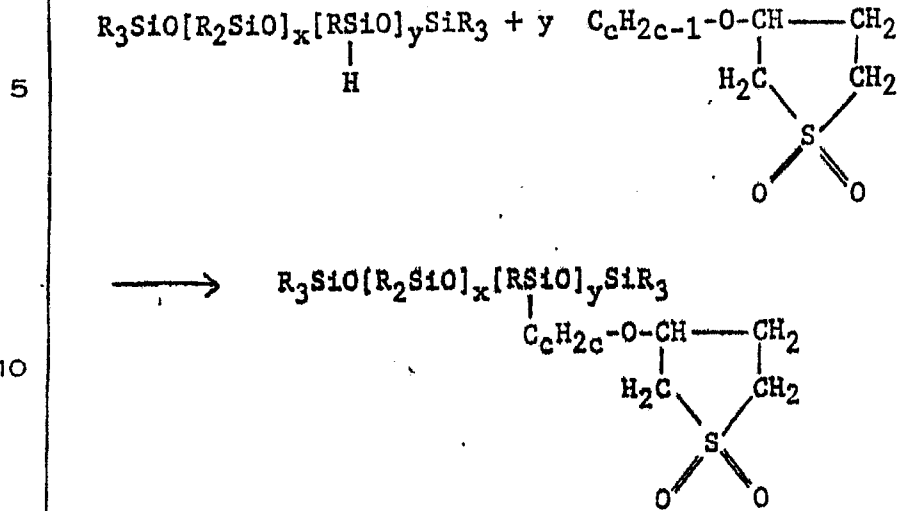
14 Los polialcoholilsiloxanos sustituidos con Q de la inven-
 15 ción preferidos en general, son las composiciones definidas
 16 por las Fórmulas anteriores I-IV en las que R es metilo y,
 17 en el grupo Q, cada uno de R¹ a R⁴ es hidrógeno, y el grupo
 18 alcoholeno bivalente, -R'- (ó -C_cH_{2c}-), tiene de 2 a 6 áto-
 19 mos de carbono. Son ilustrativas de tales composiciones pre-
 20 feridas en general, las comprendidas dentro de la extensión
 21 de la Fórmula II, definidas más específicamente mediante la
 22 siguiente Fórmula II-A:



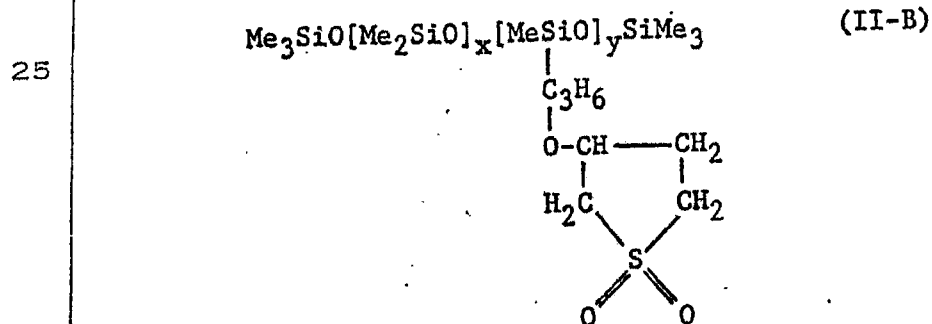
30

1 II anterior. Esta realización del Método A se ilustra median
te la ecuación 1 que figura a continuación:

Ecuación 1:

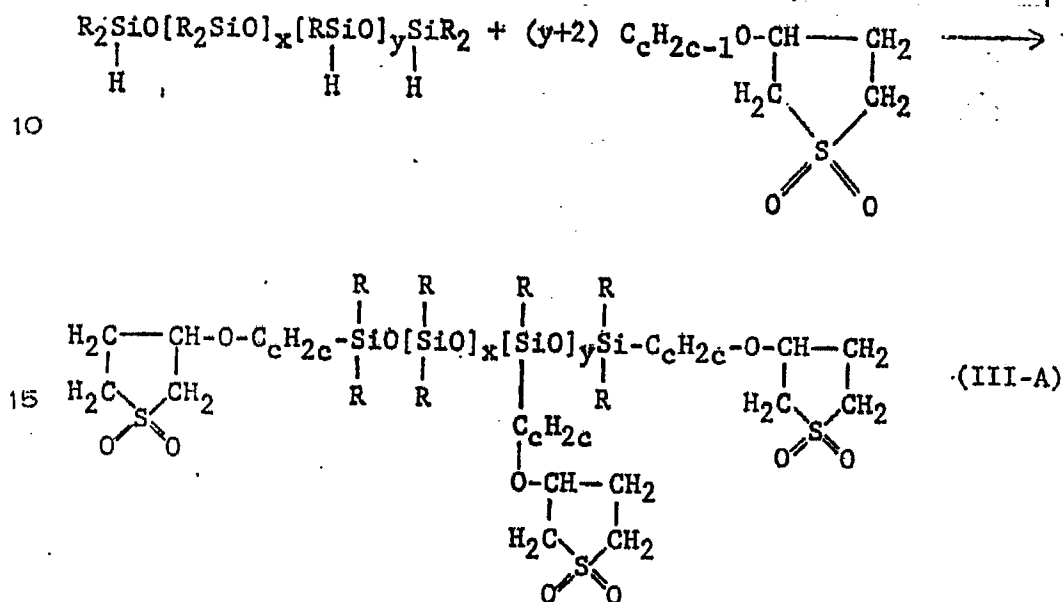


15 en donde: R es alcoholo de C₁ a C₄; c tiene un valor entre
dos y ocho; el valor promedio de x está comprendido entre a-
proximadamente 0,5 y aproximadamente 10; y el valor promedio
de y está comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproxima-
damente 10. Cuando la reacción de la ecuación 1 se efectúa
20 empleando hidruros de polimetilsiloxano y 3-aliloxisulfolano.
Los productos son 3-(sulfolan-3-iloxi) propil-polimetilsilo-
kanos que tienen la composición promedia representada por la
Fórmula II-B siguiente:



1 En la aplicación del Método A a hidruros de polialcohilsiloxano en que las unidades monofuncionales son $(H)(R)_2SiO_{1/2}$,
 los productos de sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos
 son del tipo representado por la Fórmula III. Esta realiza-
 5 ción del Método A viene ilustrada por la ecuación 2 siguien-
 te:

Ecuación 2:

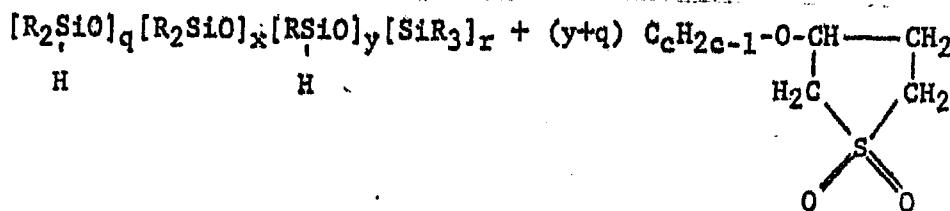


20 en donde : R , c y x son como se ha definido anteriormente; e
 y es cero o un número positivo que tiene un valor promedio
 no mayor de 8 aproximadamente. Cuando la reacción de la ecua-
 ción 2 se efectúa empleando hidruros de polimetilsiloxano y
 3-aliloxisulfolano, los productos son los 3-(sulfolan-3-il-
 25 oxi)propil-polimetilsiloxanos correspondientes, es decir, com-
 posiciones que tienen la Fórmula III-A, en la que R es meti-
 lo y c es tres. Además con respecto a la reacción ilustrada
 por la ecuación 2, cuando y es cero, los sustituyentes sulfo-
 laniloxialcoholo están unidos únicamente a silicio de las
 30 unidades monofuncionales, y el reactivo de hidruro de polial

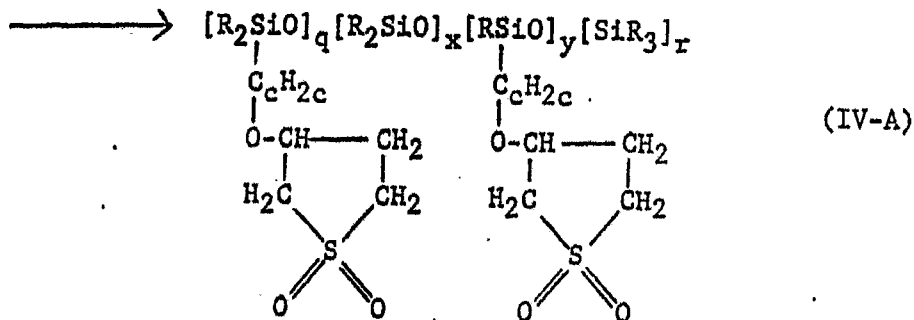
1 cohilsiloxano equilibrado tiene la composición promedia
 (H)(R)₂SiO(R₂SiO)_xSi(R)₂(H).

Otra realización del Método A comprende la utilización
 de hidruros de polialcohilsiloxano equilibrados que contienen
 5 unidades monofuncionales trialcohilsiloxi e hidrógeno-dial-
 cohilsiloxi, como reactivo de hidrosilación para proporcio-
 nar sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos del tipo defi-
 nido por la Fórmula IV anterior. Esta realización se expresa
 mediante la ecuación 3 siguiente:

10 Ecuación 3:



15



20

en donde, como se ha definido con respecto a la Fórmula IV:
q y r son números positivos, siendo la suma q+r dos; x tiene
 un valor promedio entre aproximadamente 0,5 y aproximadamen-
 25 te 10; y es cero o cualquier número positivo teniendo un va-
 lor máximo promedio de 10-q; y la suma q+y es al menos apro-
 ximadamente 0,5 y no más de aproximadamente 10. Así pues,
 cuando y es cero, el valor mínimo de q es 0,5. De igual modo,
 cuando q es menos de 0,5, y debe ser un número positivo. Cu-
 30 ando la reacción de la ecuación 3 se efectúa empleando hidru-
 ros de polimetilsiloxano y 3-aliloxisulfolano, los productos

1 son los 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-polimetilsiloxanos corres-
pondientes, ésto es, composiciones que tienen la Fórmula IV-
-A anterior en la que R es metilo y c es tres.

Las reacciones de hidrosilación ilustradas por las e-
5 cuaciones 1, 2 y 3, que comprenden la adición en general de
Si-H al grupo alquénilo del sulfolano reactivo, se efectúan
en presencia de un catalizador de platino. Es ilustrativo el
platino en forma de ácido cloroplatínico disuelto, si se de-
sea, en un disolvente tal como tetrahidrofurano, etanol, bu-
10 tanol, 1,2-dimetoxietano o disolventes mixtos tales como eta-
nol/1,2-dimetoxietano. Son también adecuados como activado-
res de la reacción de hidrosilación los catalizadores de pla-
tino preparados por reacción de ácido cloroplatínico y un al-
cohol tal como octanol, según se describe en la Patente de
15 Estados Unidos No. 3.220.972. Ha de entenderse, sin embargo,
que pueden ser usados también otros derivados de platino co-
nocidos en la técnica como catalizadores de hidrosilación.
El platino se usa en una cantidad catalítica tal como, por
ejemplo, entre aproximadamente 5 y aproximadamente 400 par-
20 tes en peso por millón (p.p.m.) de partes del peso combinado
de los reactivos que contienen silicio y sulfolano. La con-
centración de platino más usual es no superior a aproxima-
damente 200 p.p.m. Las temperaturas de reacción adecuadas es-
tán comprendidas entre aproximadamente la temperatura ambien-
25 te (20°C) y aproximadamente 200°C, y están comprendidas más
habitualmente entre aproximadamente 60°C y aproximadamente
160°C.

Las reacciones de las ecuaciones 1 a 3 se llevan a ca-
bo empleando el reactivo de éter de alquénil-sulfolanilo en
30 una cantidad al menos suficiente para reaccionar con el con-

1 tenido de hidrógeno unido al silicio del reactivo Si-H. Desde el punto de vista de una reacción más efectiva y sustancialmente completa del hidrógeno silánico, el reactivo insaturado se emplea habitualmente en un exceso sobre la cantidad estequiométrica. Así pues el reactivo de éter de alquil-sulfolanilo puede ser empleado en una cantidad hasta de un 100 o más tanto por ciento molar de exceso, aun cuando habitualmente se requieren no más de aproximadamente 60 moles por ciento en exceso sobre la cantidad estequiométrica deseada, para obtener una reacción sustancialmente completa (95+ y más habitualmente 98+ por ciento) del hidrógeno silánico. Así pues, el hidrógeno silánico residual contenido en los sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos de la invención corresponde habitualmente a no más de aproximadamente 5, y más corrientemente no más de aproximadamente 2, por ciento del número de moles de Si-H contenidos en un mol promedio del reactivo de hidruro de polialcohilsiloxano equilibrado.

La reacción de hidrosilación puede ser efectuada en ausencia o presencia de un disolvente. Son disolventes ilustrativos cualquiera de los siguientes, empleados individualmente o en combinación con otro: los hidrocarburos aromáticos normalmente líquidos tales como benceno, tolueno y xileno; alcoholes tales como n-propanol e isopropanol; éteres; eter-alcoholes; y otros disolventes similares no polares o polares. Una vez completada la reacción de hidrosilación, el exceso de reactivo orgánico y el disolvente empleado en la preparación del siloxano, pueden ser eliminados mediante técnicas de separación convencionales para obtener el producto final que comprende las composiciones de sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos de la invención. Sin embargo, ha de te-

1 nerse presente que alguna parte o la totalidad del disolven-
te y el exceso de reactivo de éter de alquenil-sulfolanilo,
incluyendo subproductos de los mismos, pueden permanecer en
el producto y que tales composiciones polímeras diluidas es-
5 tán dentro de la extensión de esta invención y pueden usarse
conforme a las enseñanzas de esta invención. La eliminación
o neutralización del catalizador de hidrosilación de platino
es deseable habitualmente para la estabilidad del producto a
largo plazo. La neutralización se efectúa fácilmente añadien-
10 do bicarbonato sódico a la mezcla de reacción seguido de fil-
tración de la suspensión resultante para eliminar los restos
del agente de neutralización y del platino.

Los reactivos de hidruro de polialcohol-siloxano emplea-
dos en las reacciones de hidrosilación de las ecuaciones 1 a
15 B se preparan a su vez mediante reacciones de equilibrado co-
nocidas catalizadas por catalizadores ácidos tales como áci-
do sulfúrico concentrado, ácido trifluorometilsulfónico y se-
mejantes. Tanto más cuanto que los reactivos equilibrados
son en sí mismos habitualmente mezclas de diversas especies
20 individuales de siloxanos, los sulfolaniloxialcohol-polial-
cohol-siloxanos producidos a partir de ellos se proporcionan
también habitualmente como mezclas de diversas especies in-
dividuales de siloxanos, según se ha definido anteriormente
en esta Memoria.

25 Además de su preparación mediante reacciones de hidro-
silación, un segundo método, denominado en esta Memoria como
Método B, para preparar los sulfolaniloxialcohol-polialcohol-
siloxanos de la invención, comprende el equilibrado de diver-
sas combinaciones de los reactivos precursores descritos más
30 adelante, como fuente de las unidades siloxi y Q indicadas.

1 (a) Hexaalcohildisiloxanos, $R_3SiOSiR_3$, cuando las unidades de bloqueo terminal son $R_3SiO_{1/2}$, es decir, cuando q de la Fórmula I es cero y r es dos, como se ha mostrado específicamente en la Fórmula II.

5 (b) Di [sulfolaniloxialcohol] tetraalcohildisiloxanos, $(Q)(R)_2SiOSi(R)_2(Q)$, es decir, cuando r de la Fórmula I es cero y q es dos, como se ha mostrado específicamente en la Fórmula III. Tales reactivos se preparan a su vez mediante hidrólisis de $(Q)(R)_2SiX^o$ donde X^o es cloro o bromo, emplean
10 do aproximadamente un mol de agua por cada dos moles de haluro.

(c) Polímeros de dialcohilsiloxano cíclicos, $[R_2SiO]_h$ en donde h tiene habitualmente un valor promedio entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6, como fuente parcial o única
15 ca de las unidades dialcohilsiloxi difuncionales (X), $R_2SiO_{2/2}$.

(d) Polímeros de dialcohilsiloxano bloqueados en el extremo con trialcoholo, $R_3SiO(R_2SiO)_dSiR_3$, donde d tiene un valor promedio de al menos dos y habitualmente no es mayor
20 de aproximadamente 10, como fuente de las unidades de bloqueo extremo, $R_3SiO_{1/2}$, y como fuente parcial o única de las unidades dialcohilsiloxi (X), $R_2SiO_{2/2}$.

(e) Polímeros cíclicos de sulfolaniloxialcohol-alcohol siloxano como fuente de las unidades Y, $(Q)(R)SiO_{2/2}$.
25 Estos polímeros se forman mediante la hidrólisis de sulfolaniloxialcohol-alcohol-diclorosilanos, $(Q)Si(R)Cl_2$, seguida de la deshidratación-ciclización catalizada por bases del hidrolizado para formar compuestos cíclicos que tienen la fórmula $[(Q)Si(R)O]_w$, siendo el valor promedio de w 3 ó más.

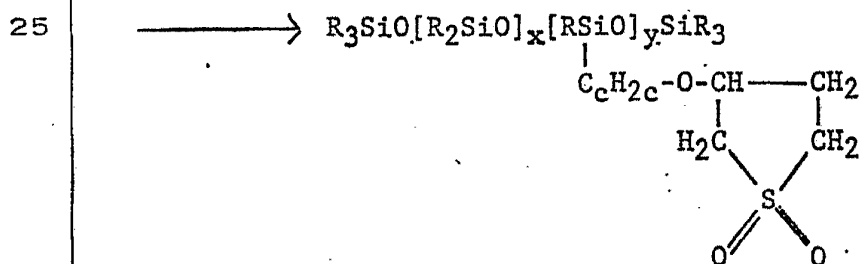
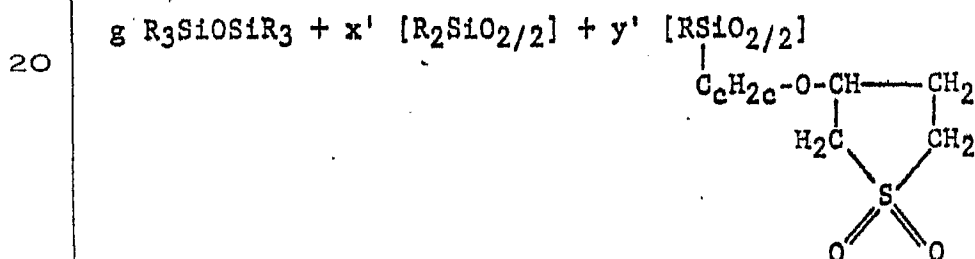
30 (f) Sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxanos

1 $\left[\overline{(Q)(R)SiO} \text{ II } \overline{(R)_2SiO} \right]_3$, como fuente de ambas unidades, X e Y. Tales compuestos cíclicos son proporcionados a su vez mediante la reacción de hidrosilación catalizada con platino entre hidrogenoheptaalcoholciclotetrasiloxanos,

5 $\left[\overline{(H) (R)SiO} \right] \left[\overline{(R)_2SiO} \right]_3$, y los éteres de alquenil-sulfolanilo (Q_0) antes descritos. Dichos sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxanos son descritos y reivindicados en la Solicitud de Patente española 449.304 antes citada.

Es ilustrativa de las reacciones que abarca el Método
10 B la reacción de la ecuación 4 que se muestra seguidamente, que comprende el equilibrado de los reactivos (a), (c) y (e). Por conveniencia los reactivos polímeros (c) y (e) se muestran en la ecuación 4 simplemente como las unidades siloxi que ellos proporcionan al producto de reacción equilibrado
15 y, como en el caso de las ecuaciones 1 a 3 anteriores, los grupos R^1 a R^4 de los núcleos sulfolanilo de Q se muestran como hidrógeno.

Ecuación 4 :



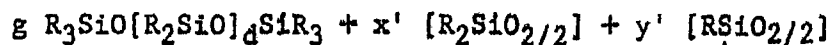
30

Fórmula II-C

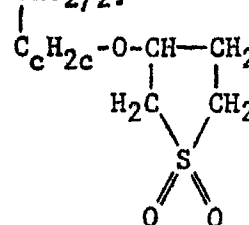
1 En la ecuación 4 anterior y otras ecuaciones que figuran más
adelante en la Memoria, g representa el número real de moles
del reactivo indicado, y x' e y' representan el número real
de moles (o equivalentes molares) de las unidades monómeras
5 indicadas proporcionadas por la fuente polímera de tales uni-
dades. Ha de entenderse, por consiguiente, que g , x' e y'
pueden ser números positivos cualesquiera dependiendo de la
escala a que se lleven a cabo las reacciones, con tal que
cuando se normalice sobre la base de $g = 1$ (es decir, sobre
10 la base de un mol promedio de polímero o dos moles de unida-
des monofuncionales), el valor promedio de cada uno de x' e
 y' esté entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10, pro-
porcionando con ello polialcohilsiloxanos sustituidos con Q
en los que x e y tienen valores promedios correspondientes.
15 según se ha definido anteriormente.

Además de la reacción de la ecuación 4, los siloxanos
representados por la Fórmula II-C pueden ser preparados tam-
bién mediante equilibrado de los reactivos (d), (c) y (e) se-
gún se ilustra mediante la ecuación 5 que figura seguidamen-
20 te, o mediante equilibrado de los reactivos (a) y (f), según
ilustra la ecuación 6.

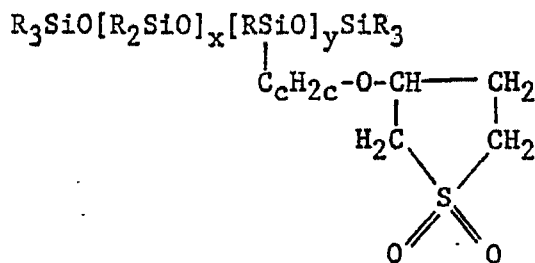
Ecuación 5:



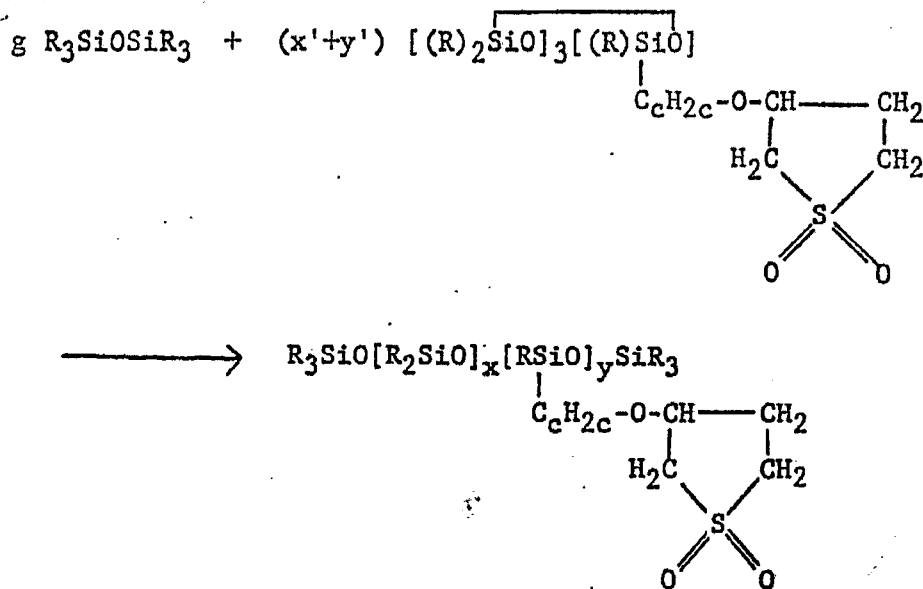
25



30



Ecuación 6:



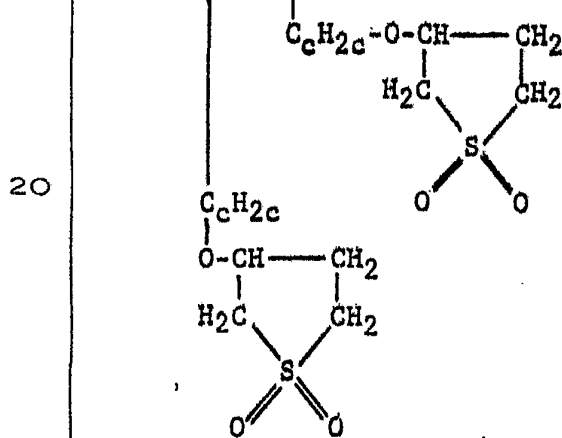
En los sulfolaniloxialcohol-polialcohol-siloxanos producidos por la reacción de la ecuación 5, el número promedio de las unidades $R_2SiO_{2/2}$ (es decir, el valor de \underline{x}) corresponde al valor de $[x'+(g \times d)]$, normalizado sobre la base de $g=1$, con tal que este valor no sea mayor de aproximadamente 10. Ha de entenderse, por consiguiente, que en la ecuación 5, \underline{x}' puede ser cero. En los sulfolaniloxialcohol-polialcohol-siloxanos producidos mediante la reacción de la ecuación 6, la proporción $\underline{x}:\underline{y}$ será, como es lógico, de 3:1, lo que corresponde a la proporción de las unidades X e Y presentes en el reactivo (f). La proporción $\underline{x}:\underline{y}$ en el producto equilibrado puede

1 ser ajustada a un valor por encima o por debajo de 3:1, se-
 2 gún se desee, efectuando la reacción de la ecuación 6 en pre-
 3 sencia de reactivo (c) como una fuente adicional de unidades
 4 K, aumentando con ello la proporción por encima de tres, c
 5 mediante el empleo de una proporción apropiada de reactivo
 6 (e) como una fuente adicional de las unidades Y, disminuyen-
 7 do con ello la proporción a menos de tres.

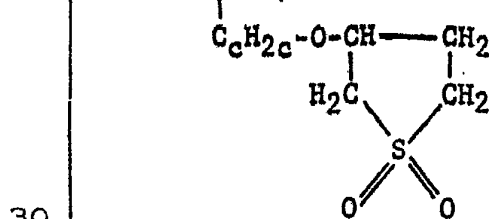
8 Los polialcohilsiloxanos modificados con Q representa-
 9 dos mediante la Fórmula III-A (mostrada en la ecuación 2 an-
 10 terior), pueden ser preparados también efectuando las reac-
 11 ciones de equilibrado de las ecuaciones 4-6 en presencia de
 12 reactivo (b) en lugar de los reactivos (a) y/o (d), según se
 13 ilustra mediante la modificación siguiente de la ecuación 4.

14 Ecuación 7:

15



25



30

1 Ha de entenderse que los polialcohilsiloxanos modifica
dos con sulfolaniloxialcoholo que tienen la Fórmula III-A,
pueden ser preparados también efectuando la reacción de la
ecuación 7 en presencia de reactivo (f) como fuente parcial
5 o única de las unidades Y, es decir, además del reactivo (e)
o en lugar del mismo, mostrado en la ecuación 7.

Los sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos represen
tados por la Fórmula IV y la Fórmula IV-A (que se muestran
en la ecuación 3) en que las unidades monofuncionales son
10 trialcohilsiloxi (M) y dialcohilsiloxi sustituido con Q (M'),
pueden ser proporcionados también efectuando las reacciones
de equilibrado anteriores en presencia de una combinación de
los respectivos reactivos precursores de las unidades M y M'.
Por ejemplo, tales siloxanos sustituidos con Q, de la inven
15 ción, son proporcionados efectuando la reacción de equilibra
do de la ecuación 4 en presencia de $R_3SiOSiR_3$ y $(Q)(R)_2SiOSi-$
 $-(R)_2(Q)$ en proporciones relativas determinadas previamente
mediante el número total de moles de las unidades M y M' res
pectivas deseadas en cualquier proporción molar promedia da
20 da de polímero.

Las reacciones de equilibrado antes descritas son acti
vadas por catalizadores ácidos o básicos. Son catalizadores
ácidos adecuados el ácido trifluorometilsulfónico (CF_3SO_3H)
y ácido sulfúrico concentrado (93-98 por ciento en peso). El
25 ácido se emplea en una cantidad efectiva catalíticamente tal
como entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente cuatro por
ciento en peso, basada en el peso total de reactivos. Las
reacciones de equilibrado catalizadas con ácido se llevan a
cabo habitualmente con agitación mecánica vigorosa a tempera
30 turas comprendidas entre aproximadamente 20°C y aproximadamen

1 te 120°C, por lo menos hasta que la mezcla de reacción lle-
ga a hacerse homogénea. El efectuar la reacción a temperatu-
ras comprendidas entre aproximadamente 20° y aproximadamente
5 95°C proporciona habitualmente una velocidad de reacción sa-
tisfactoria. Una vez completada la reacción, el producto de
reacción se neutraliza con una base tal como el bicarbonato
sódico y se filtra, añadiendo a veces un hidrocarburo líqui-
do tal como xileno o tolueno o un coadyuvante de filtración
para facilitar la misma. Cuando se usa un diluyente se sepa-
10 ra convenientemente del producto de reacción mediante evapo-
ración en vacío en un evaporador rotatorio. Los líquidos de
polialcohilsiloxanos sustituidos con Q proporcionados por la
invención no necesitan ser fraccionados, por ejemplo mediante
destilación, sino que pueden ser borboteados (es decir arras-
15 trados con vapor de las impurezas) o pueden no ser borbotea-
dos.

Son ilustrativos de catalizadores de equilibrado alcali-
linos adecuados el silanolato potásico, hidróxido de cesio y
el silanolato de tetrametil-amonio. Tales activadores se em-
20 plean habitualmente en concentraciones comprendidas entre a-
proximadamente 30 y aproximadamente 50 p.p.m., basadas en el
peso total de reactivos. La temperatura a que el equilibrio
catalizado con bases, se lleva a cabo, depende en gran mane-
ra del catalizador empleado. Así pues, cuando se usa silano-
25 lato de tetrametil-amonio, las temperaturas de reacción ade-
cuadas están comprendidas entre aproximadamente 75°C y apro-
ximadamente 100°C, preferiblemente entre aproximadamente
30-90°C. Los otros catalizadores alcalinos requieren habitu-
almente temperaturas superiores tales como, por lo menos,
30 aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 200°C

1 Los líquidos de sulfolaniloxialcohol-polialcohol-silo-
xanos de esta invención son útiles en general como tensioac-
tivos y encuentran una aplicación particular en la formación
de espuma de alta elasticidad. En su uso como componentes de
5 estabilización de espuma de formulaciones de espumas de alta
elasticidad, los otros tipos esenciales de componentes y reac-
tivos son un reactivo de polioliol orgánico que comprende un po-
lieter-polioliol que posee un contenido de hidroxilo primario
entre aproximadamente 35 y aproximadamente 90 moles por cien-
10 to, un poliisocianato orgánico, un catalizador de amina y un
agente de insuflación. Los sulfolaniloxialcohol-polialcohol-
siloxanos de la invención se encuentran presentes en la for-
mulación de espumas de alta elasticidad en una cantidad com-
prendida entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 3 par-
15 tes en peso por cien partes en peso de reactivo total de po-
lioliol (p.p.c.p). Habitualmente la concentración está compren-
dida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente dos p.p.c.p.

El polieter-polioliol de que consta el reactivo de polioliol
orgánico, tiene un promedio entre 2,1 y aproximadamente 5
20 grupos hidroxilo por molécula y un contenido promedio de hi-
droxilo primario entre aproximadamente 35 y aproximadamente
90 moles por ciento, basado en el total de moles de grupos
hidroxilo en el polioliol. Por conveniencia, esta clase de po-
lioles se denomina en esta Memoria como Polioliol I. Esta clase
25 de polieter-polioliol derivan típicamente de óxido de propi-
leno y óxido de etileno y un iniciador orgánico o una mezcla
de iniciadores de la polimerización del óxido de alcoholeno.
El número promedio de grupos hidroxilo en los polioliol repre-
sentados por el Polioliol I, se consigue controlando la funcio-
30 nalidad del iniciador o mezcla de iniciadores usado en la pro-

1 ducción del poliol. El alto contenido de hidroxilos prima-
rios se proporciona rematando las cadenas de polioxialcoai-
lino con una porción al menos de la carga de óxido de etile-
no total. Tanto las reacciones de oxialcoholación como las
5 de rematado se efectúan preferiblemente en presencia de una
sustancia básica tal como, por ejemplo, hidróxido potásico.
Los índices de hidroxilo de esta clase de polieter-poliol
puede ser de 84 a 18 y habitualmente no son superiores a
aproximadamente 45. Como es bien sabido, el índice de hidro-
10 xilo de un poliol es el número de miligramos de hidróxido po-
tásico necesarios para la hidrólisis completa del derivado
totalmente acilado preparado a partir de 1 gramo de poliol.
El índice de hidroxilo se define también mediante la ecua-
ción siguiente que refleja su relación con la funcionalidad
15 y el peso molecular del reactivo de poliol.

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

donde: OH = índice de hidroxilo del poliol;

f = funcionalidad promedio, es decir, número prome-
20 dio de grupos hidroxilo por molécula de poliol; y

P.M. = peso molecular promedio del poliol.

En los poliols comprendidos dentro de la extensión
del Poliol I, las cadenas de polioxialcoholeno pueden con-
sistir esencialmente en polioxipropileno rematado con oxieti-
25 leno o pueden estar constituidas por polioxipropileno y po-
lioxietileno, procurando que las cadenas estén bloqueadas
en el extremo por oxietileno. Cuando la polimerización se e-
fectúa empleando óxidos de propileno y etileno, los óxidos
de alcoholeno respectivos pueden ser cargados sucesivamente

1 para proporcionar sub-bloques de unidades de repetición del mismo tipo o pueden ser cargados en mezcla para proporcionar una distribución de unidades al azar. Las cadenas pueden con- tener también unidades de oxibutileno procurando que tales
5 cadenas estén rematadas también con oxietileno. Los remates de polioxietilenos terminales que bloquean en el extremo, las cadenas de polioxialcoholeno proporcionan esencialmente sólo grupos hidroxilo primarios que a su vez proporcionan un polieter-poliol más altamente reactivo para producir espuma
10 de alta elasticidad, que los polioles que tienen grupos oxipropilénicos terminales. El último proporciona esencialmente sólo grupos hidroxilo secundarios (por ejemplo, una proporción de hidroxilos secundarios a primarios de aproximadamente 97 a 3).

15 Dentro de la clase de polioles definida por el Polioli 1, las composiciones preferidas en general son aquellas que tienen por los menos aproximadamente 50 moles por ciento de grupos hidroxilo primario basado en el total de moles de grupos hidroxilo contenidos en el polioli. Habitualmente los polioles poseen un contenido de hidroxilo primario no superior a
20 aproximadamente 85 moles por ciento. La funcionalidad de hidroxilo preferida es por lo menos 2,4. Lo más preferible es que el número promedio mínimo de grupos hidroxilo por molécula esté entre aproximadamente 2,8 y 3,2, y la funcionalidad de hidroxilo promedia máxima sea de aproximadamente 4,8.

25 El número promedio de grupos hidroxilo (es decir, funcionalidad) en los polieter-polioles representados por el Polioli 1, se consigue mediante el control de la funcionalidad del iniciador o mezcla de iniciadores usada para producir el
30 polioli. Así pues los iniciadores adecuados de la polimeriza-

1 ción de óxido de alcoholeno comprenden compuestos que tienen
una funcionalidad de hidrógeno activo (como hidrógeno hidro-
xílico o amínico) entre aproximadamente 3 y aproximadamente
5, teniendo las mezclas apropiadas de tales iniciadores unos
5 con otros y/o con iniciadores una funcionalidad de hidrógeno
activo fuera de este intervalo tales como dioles, hexoles y
semejantes. Cuando se usa una mezcla de iniciadores, los ini-
ciadores individuales pueden ser usados en cualesquiera pro-
porciones relativas con tal que la funcionalidad de hidroxi-
10 lo promedia del polieter-poliol producido esté entre 2,1 y
aproximadamente 5.

Los iniciadores adecuados de la polimerización de óxi-
do de alcoholeno incluyen compuestos polihidroxilados y po-
liaminas primarias y secundarias que tienen de tres a cinco
15 átomos de hidrógeno activo (como -OH o -NH) y hasta 15 áto-
mos de carbono. Son ilustrativos de tales iniciadores, cual-
quiera de los siguientes que pueden ser empleados individual-
mente o en combinación unos con otros: glicerina; 1,2,6-hexa-
notriol; 1,1,1-trimetiloletano; 1,1,1-trimetilolpropano; 3-
20 -(2-hidroxietoxi)- y 3-(2-hidroxipropoxi)1,2-propanodíoles;
2,4-dimetil-2-(2-hidroxietoxi)metil-pentanodiol-1,5; 1,1,1-
-tris [(2-hidroxietoxi)metil]etano; 1,1,1-tris [(2-hidroxipropoxi)metil]propano; eritrita; pentaeritrita; etilendiami-
na; y dietilentriamina. Como es evidente, el empleo de uno o
25 más de tales trioles, tetroles y poliaminas como iniciador
de la polimerización de óxido de alcoholeno proporciona po-
lieter-polióles que tienen una funcionalidad de hidroxilo
promedia de 3 a 5.

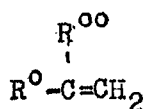
Polieter-polióles dentro de la extensión del Polioli I
30 incluyendo los que tienen un promedio de 2,1 grupos hidroxi-

1 lo por molécula, pueden ser preparados también mediante el
empleo de cualquiera de los iniciadores anteriores en combi-
nación con iniciadores que tienen una funcionalidad de hidró-
geno activos tan baja como dos y mayor de cinco tal como uno
5 o más de los siguientes: etilenglicol; dietilenglicol; propi-
lenglicol; dipropilenglicol; 1,5-pentanodiol; hexilenglicol;
sacarosa; sorbita; metilglucósido; y semejantes.

En las mezclas de reacción que producen espumas de al-
ta elasticidad aquí descritas, los polieter-poliolés antes
10 descritos denominados Polioli I, pueden ser usados como esen-
cialmente el único tipo de reactivo de polieter-polioli o pue-
den ser empleados en combinación con otros polioliés para con-
trolar el grado de blandura o firmeza de la espuma y para va-
riar las propiedades de soportar carga. Por ejemplo, cuando
15 se desean espumas de alta elasticidad de calidad más blanda,
el Polioli I puede ser usado en combinación con polieter-dio-
les tales como aductos de óxido de alcoholeno de un inicia-
dor dihidroxilado tal como propilen- y dipropilenglicoles.
Cuando se desean calidades firmes de espumas de alta elasti-
20 cidad que tienen propiedades de carga mejoradas, el reactivo
de polioli orgánico de la formulación de espuma comprende pre-
feriblemente un polímero/polieter-polioli además del Polioli I.
Los polímero/polioliés se obtienen mediante la polimerización
in situ de al menos un monómero etilénicamente insaturado en
25 un polieter-polioli. Por conveniencia, los polímero/polioliés
se denominan en esta Memoria Polioli II. Tales polioliés tie-
nen índices de hidroxilo entre aproximadamente 18 y aproxima-
damente 65. En las formulaciones de alta elasticidad preferi-
das empleadas en la práctica de la presente invención, el
30 reactivo de polioli orgánico está constituido por aproximada-

1 mente 40 y aproximadamente 80 por ciento en peso de los polieter-poliolios representados por el Polioliol I y correspondientemente, entre aproximadamente 60 y aproximadamente 20
5 por ciento en peso de los polímero/poliolios representados por Polioliol II. Habitualmente, la formulación de alta elasticidad no contiene más de aproximadamente 50 por ciento en peso de polímero/polioliol basado en el peso de reactivo total de polioliol contenido en la formulación.

Al formar los polímero/poliolios, uno o más monómeros
10 etilénicamente insaturados, se disuelven o dispersan en un polieter-polioliol y la polimerización se efectúa en presencia de un catalizador de radicales libres. Polioliolios substrato especialmente adecuados para producir tales composiciones son los polieter-poliolios cubiertos por la definición de Polioliol I.
15 Asimismo útiles pero menos preferidos en calidad de polioliol substrato, son polieter-poliolios convencionales fuera de la extensión de Polioliol I, es decir polieter-poliolios que no poseen el elevado contenido de hidroxilo primario del Polioliol I. Tales polioliolios substrato adicionales pueden tener funcionalidades de hidroxilo promedias entre 2 y 5 e índices de hidroxilo entre aproximadamente 20 y aproximadamente 125, y se
20 obtienen iniciando la polimerización del óxido de alcoholeno (preferiblemente óxido de propileno, óxido de etileno y combinaciones de los mismos) con cualquier iniciador que tenga
25 una funcionalidad de hidrógeno activo de dos por lo menos. Son ilustrativos de los monómeros etilénicamente insaturados, compuestos vinílicos que tienen la fórmula general,



1 en la que R^o es hidrógeno, metilo o cualquiera de los haló-
genos (es decir, flúor, cloro, bromo o yodo); y R^{oo} es R^o,
ciano, fenilo, fenilo sustituido con metilo, carbalcoxi o
radicales alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono,
5 tales como grupos vinilo, alilo o isopropenilo. Son ejemplos
típicos de tales monómeros polimerizables los siguientes que
pueden ser empleados individualmente o en combinación: etile-
no, propileno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de
vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, alfa-metilestireno,
10 metacrilato de metilo, y butadieno. En general, tales compo-
siciones se preparan polimerizando los monómeros en el po-
liol substrato a una temperatura comprendida entre aproxima-
damente 40°C y aproximadamente 150°C, empleando cualquier
iniciador que genere radicales libres, incluyendo peróxidos,
15 persulfatos, percarbonatos, perboratos y compuestos azoicos.
Son ilustrativos de iniciadores adecuados: peróxido de hidró-
geno, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de benzoilo, pe-
róxido de lauroilo y azobis (isobutironitrilo).

Las composiciones de Polímero/poliol contienen por lo
20 general entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50, y más
habitualmente no más de aproximadamente 40, por ciento en pe-
so del monómero o monómeros vinílicos polimerizados en el po-
lieter-poliol substrato. Son polímero/poliol especialmente
eficaces cubiertos por el Polioli II aquellos que tienen la
25 composición siguiente:

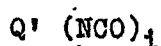
(A) entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 por
ciento en peso de un copolímero de (1) acrilonitrilo o meta-
crilonitrilo, y (2) estireno o alfa-metilestireno, contienien-
do dicho copolímero entre aproximadamente 40 y 85 y entre
30 aproximadamente 60 y 15 por ciento en peso de unidades monó-

1 meras de (1) y (2), respectivamente; y

(B) este aproximadamente 90 y aproximadamente 70 por ciento en peso de uno o más de los tipos antes citados de polieter-poliolios substratos de los cuales los poliolios cubier
5 tos por el Poliol I son especialmente preferidos.

El reactivo de isocianato de las formulaciones de espuma de alta elasticidad empleados en la práctica de la presente invención pueden ser cualquiera de los poliisocianatos conocidos en la técnica de formación de poliuretano celular.

10 Son útiles en general poliisocianatos orgánicos que tienen una funcionalidad de -NCO de dos por lo menos e incluyen poliisocianatos alifáticos y aromáticos que son compuestos químicos individuales, isocianatos polifuncionales obtenidos como productos residuales en la fabricación de tales compues-
15 tos o de aril-isocianatos polímeros, incluyendo cualquier combinación de los mismos. Entre tales poliisocianatos adecuados se encuentran los representados por la fórmula general :

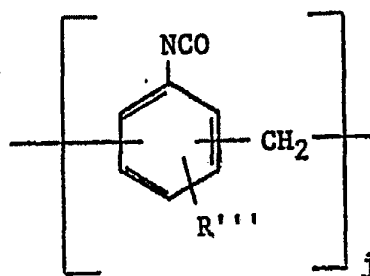


20 en donde i tiene un valor promedio de dos por lo menos y no es habitualmente mayor de seis, y Q' representa un radical alifático, cicloalifático o aromático que puede ser un grupo hidrocarbilo sin sustituir o un grupo hidrocarbilo sustituido, por ejemplo, con halógeno o alcoxi. Por ejemplo, Q' puede ser un radical alcohileno, cicloalcohileno, arileno, cicloalcohileno sustituido con alcoholo, alcarileno o aralcohileno, incluyendo los correspondientes radicales sustituidos con halógeno y alcoxi. Son ejemplos típicos de tales poliisocianatos para usar en la preparación de espuma de poliuretano de alta elasticidad como aquí se ha descrito, cualquiera
25
30

1 de los siguientes, incluyendo sus mezclas: 1,6-hexametilendi
 isocianato; 1,4-tetrametilendiisocianato; bis (2-isocianato-
 etil)fumarato; 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano; metilen-
 -4,4'-difenildiisocianato, denominado comúnmente "MDI"; feril
 5 lendiisocianatos tales como 4-metoxi-1,4-fenilendiisocianato,
 4-cloro-1,3-fenilendiisocianato, 4-bromo-1,3-fenilendiisocia
 nato, 5,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato y 6-isopropil-1,3-
 -fenilendiisocianato; 2,4-tolilendiisocianato y 2,6-tolilen-
 diisocianato incluyendo mezclas de estos dos isómeros así co
 10 no también tolilendiisocianato crudo; isoforonadiisocianato;
 metilen-4,4'-díciclohexil-diisocianato; durilendiisocianato;
 trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato; y otros poliisociana-
 tos orgánicos conocidos en la técnica del poliuretano. De los
 tipos antes citados de poliisocianatos los que contienen nú-
 15 cleos aromáticos son los preferidos en general.

Son útiles también como reactivo de poliisocianato,
 aril-isocianatos polímeros que tienen unidades de fórmula:

20



en la que R''' es hidrógeno y/o alcoholo inferior (por ejem-
 25 plo metilo), y j tiene un valor promedio de 2,1 por lo menos.
 Habitualmente, R''' es hidrógeno y j tiene un valor promedio
 no superior a aproximadamente 4. Son aril-isocianatos polí-
 meros de este tipo particularmente útiles, los polifenilmeti-
 len-poliisocianatos producidos por fosgenación de la polia-
 30 mina obtenida mediante condensación catalizada por ácidos,

1 de anilina con formaldehído. Son líquidos de baja viscosidad
(50-500 centipoises de 25°C) que tienen funcionalidades de
isocianato promedias comprendidas entre aproximadamente 2,25
y aproximadamente 3,2 ó más, y contenidos de -NCO libre en-
5 tre aproximadamente 25 y aproximadamente 35 por ciento en pe-
so, dependiendo de la proporción molar específica de anilina
a formaldehído usada en la preparación de la poliamina. Son
isocianatos polímeros de este tipo adecuados para usar en la
práctica de esta invención, los que se encuentran disponibles
10 comercialmente como EAPI 901 (The Upjohn Company) y NIAK
isocyanate AFPI (Unión Carbide Corporation).

También son útiles como reactivos de poliisocianato,
residuos de tolilén-diisocianato obtenidos de la fabricación
de los isómeros 2,4 y 2,6 de tolilén-diisocianatos y que po-
15 scen un contenido de -NCO libre entre aproximadamente 30 y
aproximadamente 50 por ciento en peso. Por ejemplo, como es
sabido, se prepara comercialmente tolilén-diisocianato ha-
ciendo reaccionar tolueno y ácido nítrico para formar los
isómeros 2,4- y 2,6-dinitrotolueno, hidrogenado y después fos-
20 genado, típicamente en un disolvente tal como diclorobence-
no, para proporcionar la mezcla convencional de 80 por cien-
to de 2,4-toliléndiisocianato y 20 por ciento de 2,6-tolilén
diisocianato. Después de eliminar el disolvente, el producto
crudo sufre una evaporación posterior en un destilador pasan-
25 do a toliléndiisocianato refinado o puro. Las colas del eva-
porador que quedan tienen color negro y son sumamente visco-
sas, e incluso con frecuencia materiales sólidos. Es a los
productos de cola del evaporador a lo que se denomina comun-
mente residuos del toliléndiisocianato.

30 Otros reactivos de poliisocianato útiles son "TDI lí-

1 "quido" y combinaciones de diisocianatos con isocianatos po-
límicos que tienen un promedio de más de dos grupos isociana-
to por molécula. Son ilustrativas de tales combinaciones:
una mezcla de 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocia-
5 nato y los polifenilmetileno-poliisocianatos antes citados
y/o el producto residual de tolilendiisocianato antes citado.

Son especialmente útiles en calidad de reactivo de poli-
isocianato de las formulaciones de espuma de alta elastici-
dad aquí descritas, combinaciones de tolilendiisocianatos
10 isómeros y los aril-isocianatos polímicos antes descritos.
Se emplean con especial ventaja mezclas que contienen entre
aproximadamente 60 y aproximadamente 90 por ciento en peso
de los tolilendiisocianatos isómeros y entre aproximadamente
40 y aproximadamente 10 por ciento en peso de los polifenil-
15 metileno-poliisocianatos, con objeto de mejorar la funciona-
lidad de -NCO promedia y por tanto la reactividad de la mez-
cla de reacción. Cuando las formulaciones de alta elastici-
dad contienen los diisocianatos isómeros esencialmente como
la única fuente de -NCO reactivo, es frecuentemente deseable
20 incluir pequeñas cantidades de agentes de reticulación, ta-
les como hasta aproximadamente 1,5 partes en peso por cien
partes de reactivo de poliol.

Sobre una base combinada, el reactivo de poliol y el
poliisocianato orgánico constituyen habitualmente la mayor
25 proporción en peso de la mezcla de reacción que forma poliur-
etano. En general, los reactivos de poliisocianato y poliol
se emplean en cantidades relativas tales que la proporción
de equivalentes -NCO totales con respecto a equivalentes de
hidrógeno activo en total (del poliol y el agua presente co-
30 mo agente de insuflación) está entre 0,8 y 1,5, habitualmente

1 entre 0,9 y 1,35, equivalentes de -NCO por equivalente de hi
drógeno activo. Esta proporción es conocida como el Índice
de Isocianato y frecuentemente se expresa también como un
tanto por ciento de la cantidad estequiométrica de poliiso-
5 cianato necesaria para reaccionar con el total de hidrógenos
activos. Cuando se expresa como tanto por ciento, el Índice
de Isocianato puede estar entre 80 y 150, y está comprendido
habitualmente entre aproximadamente 90 y aproximadamente 135.
Más habitualmente, el Índice de Isocianato no es superior a
10 aproximadamente 115.

La reacción de formación de espuma de alta elasticidad
se efectúa en presencia de una cantidad catalíticamente efec-
tiva de un catalizador que comprende una amina que habitual-
mente es una amina terciaria. Entre las clases adecuadas de
15 catalizadores de amina adecuados están las constituidas por
carbono, hidrógeno y nitrógeno amínico. Son ilustrativos de
tales catalizadores adecuados de hidrocarbamilamina las mono-
y poliaminas siguientes : trimetilamina; trietilamina; tri-
butilamina; N,N-dimetilciclohexilamina; N,N-dimetilbencilami-
20 na; trietilendiamina; N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina;
N,N,N',N'-tetraetiletilendiamina; N,N,N',N'-tetrametil-1,3-
-butanodiamina; y 1,1,4,7,7-pentametildietilentriamina.

Otra clase de aminas terciarias adecuadas que pueden
estar presentes en los sistemas catalíticos de la presente
25 invención son los compuestos beta-aminocarbonílicos descritos
en la Patente de Estados Unidos N°. 3.821.131 tales como, en
particular, las 3-dialcoholamino-N,N-dimetilpropionamidas.
De esta clase la 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida es
un componente particularmente efectivo del sistema catalíti-
30 co de formulaciones de alta elasticidad.

1 Una tercera clase de catalizadores de amina terciaria
adecuados son los bis[2-(N,N-dimetilamino)alcohol]éteres ta-
les como, en particular, bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter.
También es útil el producto residual destilado formado en la
5 fabricación del último compuesto mediante el método de la So-
licitud de Patente de EE.UU Serie n.º 477.810, presentada el
10 de Junio de 1974, a nombre de J.F. Ferrell y F. Poppels-
dorf.

Otras clases de aminas terciarias que se emplean ade-
10 cuadamente como catalizadores de las formulaciones de alta
elasticidad aquí descritas son: N,N-dialcoholalcanolaminas
tales como, en particular, la N,N-dimetiletanolamina; los
beta-aminopropionitrilos descritos en la Solicitud de Paten-
te de EE.UU Serie N.º 369.556, presentada el 13 de Junio de
15 1973, ahora Patente de Estados Unidos N.º 3.925.268 concedida
el 9 de Diciembre de 1975, tales como, en particular, el
3-dimetilaminopropionitrilo; y aminas terciarias heterocícli-
cas saturadas tales como la N-etilmorfolina, la N-etilmorfo-
lina, la 1,4-dimetilpiperazina y la N-(2-hidroxietil)pipera-
20 zina.

Ha de entenderse que el sistema de catalizador de ami-
na de la formulación de espuma de alta elasticidad puede com-
prender una combinación de cualquiera de las aminas terci-
arias anteriores tales como una combinación de la trietilen-
25 diamina antes citada, el bis[2-(N,N-dimetilamino)etil]éter y
la 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida. El catalizador de
amina se encuentra presente en la mezcla de reacción final
que produce uretano en una cantidad catalíticamente eficaz.
Por lo general, la concentración de amina total está compren-
30 dida entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 6 partes

1 en peso (con exclusión de cualquier disolvente de soporte
tal como dipropilenglicol u otro aditivo o catalítico) por
cien partes en peso del reactivo total de polioliol (p.p.c.p.)
contenido en la mezcla de reacción. Habitualmente, la concen-
5 tración de amina está comprendida entre aproximadamente 0,05
y aproximadamente 4 p.p.c.p.

Frecuentemente es deseable incluir como componente adi-
cional de la mezcla de reacción de formación de espuma una
pequeña cantidad de un compuesto orgánico de estaño. Tales
10 catalizadores de estaño suplementarios incluyen cualquiera
de los siguientes: sales estannosas de ácidos carboxílicos
tales como octoato estannoso, oleato estannoso, acetato es-
tannoso y laurato estannoso; dicarboxilatos de dialcoholes-
taño, tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de
15 dibutilestaño, diacetato de dilaurilestaño, di(2-etilhexano-
ato) de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato
de dioctilestaño y semejantes; así como también óxidos de
dialcoholestaño, óxidos de trialcoholestaño, mercaptidas de
estaño tales como por ejemplo, mercaptida de di-n-octil es-
20 taño, y semejantes. De éstos son especialmente adecuadas las
sales de dialcoholestaño de ácidos carboxílicos. Cuando se
usa un compuesto de estaño como catalizador complementario,
la concentración del mismo es por lo general desde aproxima-
damente 0,001 hasta aproximadamente 2 partes en peso por 100
25 partes en peso de reactivo total de polioliol contenido en la
formulación de espuma de alta elasticidad.

La formación de espuma se efectúa mediante la presen-
cia en la formulación de espuma de cantidades variables de
un agente de insuflación de poliuretano tal como el agua que,
30 por reacción con isocianato, genera dióxido de carbono in

1 situ, o mediante el uso de agentes de insuflación que se va-
porizan mediante el desprendimiento de calor de la reacción,
o mediante una combinación de los dos métodos. Estos diver-
sos métodos son conocidos en la técnica. Así pues, además
5 del agua o en lugar de ella, otros agentes de insuflación
que pueden ser empleados para proporcionar espumas de alta
elasticidad como aquí se ha descrito, incluyen cloruro de
metileno, gases licuados que tienen puntos de ebullición in-
feriores a 27°C y superiores a -51°C, u otros gases inertes
10 tales como nitrógeno, dióxido de carbono añadidos como tales,
metano, helio y argón. Los gases licuados adecuados incluyen
fluorocarburos alifáticos y cicloalifáticos que se vaporizan
a la temperatura de masa que ha de formar espuma o por deba-
jo de la misma. Tales gases están al menos parcialmente fluo-
15 rados y también pueden estar halogenados de otro modo. Los
agentes fluorocarbonados adecuados para usar en las formula-
ciones de formación de espuma de esta invención incluyen:
tricloromonofluorometano; diclorodifluorometano; diclomo-
fluorometano; 1,1-dicloro-1-fluoroetano; 1,2,2-trifluoro-
20 -1,1,2-tricloroetano; 1,1,1-trifluoro-2-fluoro-3,3-difluoro-
-4,4,4-trifluorobutano; hexafluorociclobutano; octafluoroci-
clobutano; y semejantes.

El método de formación de espuma preferido en general
es el uso de agua como única fuente de acción de insuflación
25 o una combinación de agua más un agente de insuflación fluo-
rocarbonado tal como el triclorofluorometano. Cuando se usa
agua como única o parcial fuente de acción de insuflación,
por lo general se introducen en el sistema de espuma no más
de aproximadamente 10 p.p.c.p. de agua, estando comprendida
30 la concentración de agua más usual entre aproximadamente una

1 y aproximadamente 4 p.p.c.p. Lo más usual es que la espuma
de alta elasticidad sea totalmente insuflada con agua. Cuando
se usa un agente de insuflación fluorocarbonado asociado
con el agua, el fluorocarburo se usa habitualmente en una pe-
5 queña proporción tal como hasta aproximadamente 10 por cien-
to en peso de agente de insuflación total.

Las cantidades relativas de los diversos componentes
presentes en la mezcla de reacción que produce espuma no son
estrechamente críticas. El reactivo de poliol orgánico y el
10 reactivo de poliisocianato se encuentran presentes en la for-
mulación que produce espuma en una cantidad principal. Las
cantidades relativas de estos dos componentes es la cantidad
requerida para producir la estructura de uretano de la espu-
ma y tales cantidades relativas son bien conocidas en la téc-
15 nica. Los agentes que producen la acción de insuflación tal
como el agua, los agentes de insuflación auxiliares, el cata-
lizador y el estabilizador de espuma de sulfolaniloxialcohol-
-polialcohilsiloxano, se encuentran presentes cada uno en
una pequeña cantidad necesaria para conseguir la función del
20 componente. Así pues, el agente de insuflación se encuentra
presente en una pequeña cantidad suficiente para espumar la
mezcla de reacción, el catalizador de amina se encuentra pre-
sente en una cantidad catalítica (es decir, una cantidad su-
ficiente para catalizar la reacción para producir el uretano
25 a una velocidad razonable), y los sulfolaniloxialcohol-polial-
cohilsiloxanos de esta invención se encuentran presentes en
una cantidad de estabilización de la espuma, es decir, en
una cantidad suficiente para estabilizar la espuma. Las can-
tidades preferidas de estos diversos componentes son las in-
30 dicadas anteriormente en esta Memoria.

1 Si se desea, pueden ser empleados otros ingredientes
adicionales en pequeñas cantidades para producir espuma de
alta elasticidad según las enseñanzas de esta invención.
Con ilustrativos de tales componentes adicionales inhibido-
5 res tales como los puestos de ejemplo por 2,6-di-terc-butil-
-4-metilfenol ("Ionol") añadido con el fin de reducir la ten-
dencia de la espuma a inestabilidad hidrolítica u oxidante.
También pueden usarse retardadores de llama tales como, por
ejemplo, tris(2-cloroetil)-fosfato así como también otros re-
10 tardadores de llama tales como los descritos en la Patente
de Estados Unidos 3.846.462 (empezando en la columna 34, lí-
nea 29 hasta la columna 35 línea 34) cuya descripción a este
respecto se incorpora como parte de la presente descripción
mediante referencia a ella.

15 Otros componentes que pueden estar presentes en las
formulaciones de espuma de alta elasticidad aquí descritas,
son aceites de polialcohilsiloxano tales como aceites de di-
metilsiloxano. El último puede ser añadido como tal a la for-
mulación de espuma o pueden ser introducidos como componen-
20 tes de los sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos de la
invención. Por ejemplo, los hidruros de polialcohilsiloxano
equilibrados empleados como agentes de hidrosilación en la
preparación de los siloxanos de la invención, pueden conte-
ner especies de dimetilsiloxano o tales especies pueden for-
25 marse durante la preparación de los siloxanos de la invención
mediante reacciones de equilibrado según se ha descrito an-
teriormente aquí. Las formulaciones de espuma de alta elas-
ticidad aquí descritas pueden contener también las organo-si-
liconas descritas en las Patentes de Estados Unidos antes ci-
30 tadas, 3.741.917 y 3.839.384, y las Patentes Belgas 809.978

1 y 809.979. Aún cuando no se necesita la adición de tales acei
tes de dimetilsiloxano u otras organo-siliconas, éstos pue-
den ayudar a ampliar la utilidad de los sulfolaniloxialcoholi-
-polialcoholisiloxanos aquí descritos aumentando su adaptabi-
5 lidad a una diversidad de formulaciones de espuma.

Son ilustrativos de aditivos adicionales que pueden en-
contrarse presentes en las formulaciones de espuma de alta
elasticidad empleada en la práctica de la invención: agentes
de reticulación tales como glicerina, dietanolamina, trieta-
10 nolamina y sus aductos de oxialcoholeno; aditivos para mejo-
rar las propiedades de soportar carga; vehículos o medios di-
solventes para el catalizador de amina (por ejemplo dipropi-
lenglicol) y para los sulfolaniloxialcoholi-polialcoholisilo-
xanos de la invención; así como cargas, colorantes, pigmen-
15 tos, agentes anti-amarilleamiento, y semejantes.

Los estabilizadores de espuma que comprenden los sul-
folaniloxialcoholi-polialcoholisiloxanos de la invención pue-
den ser introducidos en las formulaciones de alta elastici-
dad como una corriente activa del 100 por ciento o pueden
20 ser añadidos en forma diluida en vehículos y medios disolven-
tes adecuados. Por ejemplo, puede ser deseable, en particu-
lar en operaciones comerciales, emplear los líquidos de si-
loxano de la invención en forma diluida, es decir en forma
de una premezcla de solución de disolvente-líquido de silo-
25 xano o una premezcla de solución de catalizador-disolvente-
-líquido de siloxano. Tales premezclas de solución pueden a-
yudar, sirviendo para eliminar problemas de mezclado, dosifi-
cación o sedimentación. Además, pueden necesitarse en la ca-
beza de mezclado del aparato operacional corrientes menores
30 de ingredientes. Es de considerable importancia que el formu

1 lador tenga la capacidad de seleccionar el disolvente parti-
cular que mejor se adapte al sistema, y reducir al mínimo o
eliminar cualquier pérdida de propiedades de la espuma, Tam-
bién pueden usarse premezclas de catalizador-disolvente-lí-
5 quido de siloxano ya que el disolvente seleccionado puede
ser uno que sirva el doble papel de disolvente de los catali-
zadores y del líquido de siloxano. Esta opción de formular
una premezcla simplifica la operación de formación de espuma
y mejora la precisión de ingredientes de dosificación.

10 Son ilustrativos de tipos adecuados de diluyentes para
los polialcohilsiloxanos modificados con Q de la invención:
hidrocarburos normalmente líquidos, alifáticos y aromáticos,
sin sustituir y sustituidos con halógenos (por ejemplo, hep-
tano, xileno, tolueno, clorobencenos y semejantes); y com-
15 puestos oxigenados normalmente líquidos tales como ftalatos
de dialcoholo (por ejemplo ftalato de dioctilo), monoles,
dioles, trioles y otros polioles, incluyendo los polieter-po-
lioles antes descritos como Poliol I, así como también tenso-
activos orgánicos exentos de silicio, no iónicos y aniónicos,
20 y cualquier combinación de tales sustancias líquidas oxige-
nadas. Cuando se emplea, el diluyente seleccionado es prefe-
riblemente uno en el que el líquido de sulfolaniloxialcohol-
-polialcohilsiloxano sea sustancialmente soluble. Por ejem-
plo, se prefiere que al menos cinco partes en peso del acei-
25 te de siloxano modificado con Q, sean solubles en 95 partes
en peso de diluyente. Más preferiblemente, el porcentaje mí-
nimo de líquido de siloxano modificado con sulfolaniloxialco-
hilo en las soluciones de disolvente-líquido de siloxano o
catalizador-disolvente-líquido de siloxano, debe estar com-
30 prendido entre al menos aproximadamente diez y al menos apro

1 ximadamente 30 por ciento en peso. Ha de entenderse, como es
lógico, que no se necesita emplear tales disolventes y que
el máximo porcentaje de líquido de siloxano modificado con
sulfolaniloxialcoholo, en dichas soluciones de disolventes,
5 no es crítico. Además, cuando se emplean, tales soluciones
en disolventes deben estar relacionadas, como es lógico, con
la cantidad de líquido de siloxano modificado con sulfolani-
loxialcoholo activo, que puede ser empleado por cien partes
en peso del reactivo de poliál orgánico como se ha indicado
10 recientemente. La misma correlación debe hacerse también con
respecto al catalizador cuando se emplea una solución de ca-
talizador-disolvente-líquido de siloxano. Preferiblemente el
disolvente para el líquido de siloxano modificado con sulfo-
laniloxialcoholo, es un compuesto orgánico sustituido con hi-
15 droxilo tal como compuestos orgánicos de tipo éter termina-
dos en hidroxilo. Más preferiblemente son poliéter monoles o
poliéter polioles.

Una clase de disolventes orgánicos sustituidos con hi-
droxilo, adecuados para los sulfolaniloxialcohol-polialcohol
20 siloxanos de la invención, son aductos mixtos de óxido de
etileno-óxido de propileno de butanol, que tiene la fórmula
promedia, $C_4H_9(OC_3H_6)_m(OC_2H_4)_nOH$, en la que n tiene un valor
promedio entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50, y m
tiene un valor promedio entre aproximadamente 3 y aproxima-
25 damente 40. Preferiblemente, los valores de m y n son tales
que el peso molecular promedio de estos monoles no es sus-
tancialmente mayor de aproximadamente 2000 y el contenido de
oxietileno está comprendido entre aproximadamente 20 y apro-
ximadamente 80 por ciento en peso, basado en el contenido to-
30 tal de polioxialcoholeno. Habitualmente, los valores de m y

1 n se escogen de tal modo que el porcentaje en peso de oxietileno es aproximadamente el mismo que el porcentaje en peso de oxipropileno.

5 Otra clase de disolventes adecuados para los sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos de la invención son tensioactivos orgánicos que, cuando se usan, son habitualmente de la variedad no iónica. Tales compuestos no iónicos incluyen: los éteres de polioxietileno de alcoholes superiores que tienen entre 10 y 18 átomos de carbono incluyendo sus
10 mezclas; y éteres de polioxietileno de fenoles sustituidos con alcohol. Son típicos de tales tensioactivos orgánicos no iónicos para usar como vehículo para los siloxanos aquí descritos, los aductos de óxido de etileno de nonilfenol que tienen la composición promedia, $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_t-OH$, en
15 donde t tiene un valor promedio entre aproximadamente 4 y aproximadamente 20, incluyendo números enteros y fraccionarios, tales como 6, 9, 10,5 y 15.

Los disolventes generalmente preferidos para los sulfolaniloxialcohol-polialcohilsiloxanos de la invención son: polieter-trioles tales como poli (oxipropileno) comenzando con
20 glicerina; y la clase de polieter-poliol que poseen un contenido de hidroxilo primario de al menos aproximadamente 35 moles por ciento, es decir, los polieter-poliol definidos anteriormente en la Memoria como Polioli I.

25 La espuma de alta elasticidad obtenida conforme al método de esta invención, puede ser producida mediante procedimientos conocidos en la técnica del uretano celular. La técnica preferida es el procedimiento de una etapa o de una sola vez en el que la totalidad de los componentes de la formulación se hacen reaccionar simultáneamente con la operación
30

1 de formación de espuma. Ha de entenderse que los ingredien-
tes de la formulación de formación de espuma pueden ser mez-
clados de cualquier modo adecuado antes de comenzar la reac-
ción de curado. A veces se prefiere emplear diversas premez-
5 clas tales como una premezcla del reactivo de poliol orgáni-
co y el estabilizador del líquido de sulfolaniloxialcohol-
-polialcohol siloxano; una premezcla del reactivo de poliol
orgánico reactivo, estabilizador del líquido de siloxano,
agente de insuflación y un catalizador; una premezcla del
10 poliisocianato y el estabilizador del líquido de siloxano;
una premezcla del estabilizador del líquido de siloxano, di-
solvente y catalizador de amina; y semejantes. Debido a la
naturaleza altamente exotérmica de la reacción de formación
de uretano, se producen rápidamente espumas de uretano de
15 alta elasticidad sin necesidad de aplicar una fuente exter-
na de calor para obtener un curado satisfactorio del produc-
to de espuma tanto si ha de ser almacenado en plancha como
si ha de ser moldeado. Como es natural, si se desea, la reac-
ción global puede acelerarse aún más precalentando el molde
20 en el caso de formación de espuma de alta elasticidad mol-
deada y/o aplicando procedimientos de curado posteriores,
convencionales, a temperatura elevada. Sin embargo, con o
sin curado posterior, la formación de espuma de alta elas-
ticidad consigue un mayor grado de curado a lo largo de la
25 totalidad de la espuma y tiempos de falta de viscosidad y de
desmoldeo más cortos, de lo que se consigue generalmente al
formar espumas en plancha y moldeadas de poliéter, flexibles,
convencionales.

Los poliuretanos producidos según las enseñanzas de
30 esta invención pueden ser empleados como materiales de almo-
hadillado tales como almohadillados para asientos de automó-

1 viles y almohadones para moviliario, almohadillado para inte-
riores de automóviles, acolchados y también en tapicerías y
otras aplicaciones asociadas en general con poliuretanos ce-
lulares.

5 Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la presen-
te invención.

Ha de entenderse que en las fórmulas incluidas en los
datos que siguen, "Me" significa metilo ($-\text{CH}_3$).

El catalizador de platino empleado para efectuar las
10 reacciones de hidrosilación descritas en la parte (B) de ca-
da uno de los siguientes Ejemplos 1 y 2, se preparó haciendo
reaccionar 10 gramos de ácido cloroplatínico hexahidratado
y 100 gramos de octanol, a temperatura elevada y presión re-
ducida. Después de retirar el octanol mediante destilación
15 ($45^\circ\text{C}/0,3$ mm de presión), el producto residual (35,3 gramos)
se disolvió en tolueno. Tal y como se usa en los ejemplos,
la expresión "solución de catalizador de platino reducido"
se refiere a la solución en tolueno que resulta del producto
de reacción del ácido cloroplatínico-octanol y contiene apro-
20 ximadamente 0,014 gramos de platino por gramo de solución.

EJEMPLO 1

Este ejemplo describe un aceite de polimetilsiloxano
modificado con sulfolaniloxipropilo ilustrativo, de la inven-
ción, designado aquí como Polímero A.

25 A. Preparación de Reactivo Si-H

El hidruro de polimetilsiloxano empleado en la prepa-
ración del Polímero A se formó mediante equilibrado de una
mezcla de reacción que contenía los reactivos siguientes (1),
(2) y (3).

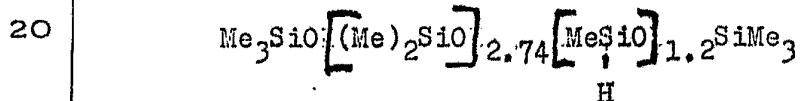
30 Reactivo (1): Hexametildisiloxano en una cantidad de

1 48,6 gramos (0,3 moles), correspondiente a un total de 0,6 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

Reactivo (2): Polímeros cíclicos de dimetilsiloxano (pureza de 99+ por ciento) en una cantidad de 60,9 gramos, 5 correspondiente a 0,82 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

Reactivo (3): Hidruro de metilsiloxano polímero en una cantidad de 21,6 gramos, correspondiente a 0,36 moles de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$.

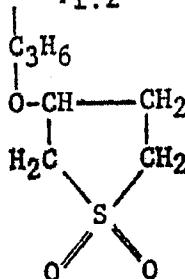
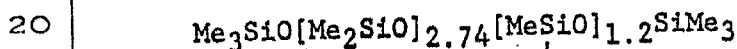
La mezcla de reacción se equilibró a temperatura ambiente mientras se agitaba durante la noche (unas 18 horas) 10 en presencia de ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 2,5 gramos). El producto equilibrado se agitó después durante unas seis horas con varios gramos de bicarbonato sódico, se trató con coadyuvantes de filtración y carbón activo y 15 después se filtró a presión. Basándose en las proporciones molares relativas de los Reactivos (1), (2) y (3), normalizadas a dos moles de unidades monofuncionales, el producto equilibrado comprende un polímero que tiene la siguiente fórmula empírica promedia,



(B) Preparación del Polímero A

En un matraz de reacción de 100 ml de tres bocas provisto de manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro, condensador y escape de nitrógeno se añadieron 36,4 25 gramos del hidruro de polisiloxano descrito en la parte (A) de este ejemplo que corresponde a aproximadamente 0,1 moles de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$, y 0,1 ml de solución de catalizador de platino reducido. Se aplicó entonces calor para elevar la temperatura a 105°C y se añadió gradualmente durante un periodo 30

1 de veinte minutos 3-aliloxisulfolano (21,1 gramos, 0,12 moles) que contenía aproximadamente 0,2 moles de la solución de catalizador de platino. Al cabo de este periodo la temperatura era de 120°C. Después de un periodo de reacción adicional de media hora, un análisis normal. (KOH-C₂H₅OH-H₂O) para determinar el contenido de hidrógeno silánico mostró 0,5 ml de H₂ por 0,5 ml de muestra. La mezcla de reacción se recatalizó con catalizador de platino y la reacción continuó durante aproximadamente otras dos horas. Al cabo de este periodo, el contenido de Si-H residual se redujo a 0,2 ml de hidrógeno por 0,5 ml de muestra. Después de calentar durante otros 35 minutos, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se trató con bicarbonato sódico, coadyuvantes de filtración y carbón activo, y se filtró a presión después. El producto era un líquido oscuro transparente. Basándose en la composición promedia antes citada del hidruro de polisiloxano empleado en esta preparación, el producto comprende un polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-3-iloxi) propilo que tenía la siguiente composición promedia,



25 El producto de este ejemplo recibe el nombre de Polímero A en esta Memoria.

EJEMPLO 2 .

30 Este ejemplo describe otro aceite de polimetilsiloxano modificado con sulfolaniloxipropilo, ilustrativo de la inven

1 ción, denominado en esta Memoria Polímero B.

A. Preparación de reactivo Si-H

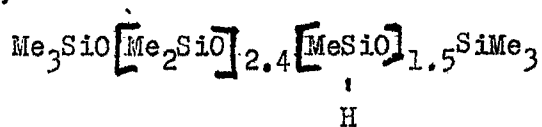
5 El hidruro de polimetilsiloxano empleado en la preparación del Polímero B se formó mediante equilibrado de una mezcla de reacción que contenía los reactivos (1), (2) y (3) identificados seguidamente.

Reactivo (1). Hexametildisiloxano en una cantidad de 274,5 gramos (1,7 moles), correspondiente a un total de 3,4 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

10 Reactivo (2). Polímeros cíclicos de dimetilsiloxano en una cantidad total de 317,7 gramos (pureza, 96 por ciento en peso). Basada en el contenido de 96 por ciento de compuestos cíclicos; la cantidad de este reactivo citado corresponde a 4,1 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

15 Reactivo (3). Hidruro de metilsiloxano polímero en una cantidad de 157,8 gramos, correspondiente a 2,6 moles de $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$.

20 La mezcla de reacción se equilibró agitando durante dos horas a unos 85°C en presencia del ácido trifluorometil-sulfónico (aproximadamente 150 gotas). El producto equilibrado se neutralizó después con bicarbonato sódico (45 gramos) y se filtró. El producto filtrado tenía una viscosidad de 2,24 centistokes (a 25°C). Basado en las proporciones molares relativas de los Reactivos (1), (2) y (3), normalizadas para dos moles de unidades monofuncionales, el producto equi-
25 librado comprende un polímero que tiene la siguiente fórmula empírica promedia,



1 B. Preparación del Polímero B

En un matraz de reacción de tres bocas de 100 ml, provisto de manta de calentamiento, agitador magnético, termómetro, condensador y escape de nitrógeno, se añadieron 29,0

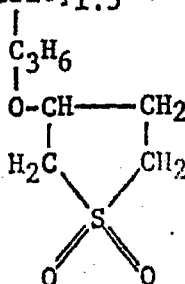
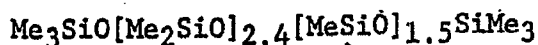
5 gramos del hidruro de polisiloxano descrito en la parte (A) de este ejemplo, correspondiendo a aproximadamente 0,1 moles de $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$. El matraz se calentó a 112°C y, después de añadir varias gotitas de solución de catalizador de platino reducido, se añadió gradualmente 3-aliloxisulfolano (21 gra-

10 mos, 0,12 moles) que contenían 0,25 ml de la solución de catalizador de platino, durante un periodo de media hora. Al cabo de este periodo, la temperatura era de 115°C . Se continuó calentando durante aproximadamente otra hora y tres

15 cuartos durante lo cual la temperatura alcanzó un máximo de 140°C . Análisis normales para determinar el contenido de hidrógeno silánico mostraron menos de 0,2 ml de H_2 por 0,5 ml de muestra. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se trató con bicarbonato sódico, coadyuvante de filtración y carbón vegetal y se filtró luego con presión.

20 El producto era un líquido de color pardo oscuro transparente y recibe el nombre en esta Memoria de Polímero B. Basándose en la composición promedia anteriormente asignada del hidruro de polisiloxano empleado en su preparación, el Polímero B comprende un polimetilsiloxano modificado con 3-(sul-

25 folan-3-iloxi)propilo que tiene la composición promedia siguiente,



1 El análisis del Polímero B mediante resonancia magnética nuclear estaba en concordancia con la composición asignada.

EJEMPLO 3

5 El fin de este ejemplo es ilustrar la utilidad de las composiciones polímeras de esta invención para formar espuma de alta elasticidad. Para este fin se usó el Polímero A del Ejemplo I (en forma de una solución al 22 por ciento en peso en un polieter-triol) como componentes estabilizador de la espuma de una formulación de alta elasticidad. Los otros componentes de la formulación están identificados en la Tabla I que figura seguidamente.

10

15

20

25

30

1
 TABLA I - FORMULACION DE ESPUMA DE ALTA ELASTICIDAD

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	<u>Poliol A:</u> Un poli(oxipropileno)triol rematado con óxido de etileno, comenzado con glicerina, que tiene un índice de hidróxilo de aproximadamente 34, un peso molecular de aproximadamente 5000 y un contenido de hidroxilo primario de 70-75 moles por ciento.	60
	<u>Poliol B:</u> Un polímero/polieter-poliol que tiene un índice de aproximadamente 28 y, basado en (partes en peso): estireno(10), acrilonitrilo (10) y Polioli A (80), producido por polimerización de dichos monómeros en Polioli A.	40
10	<u>Poliisocianato:</u> Una mezcla de: (1) 80 por ciento en peso de los isómeros 2,4- y 2,6- de toliilen diisocianato, siendo la proporción en peso de dichos isómeros de 80:20, respectivamente; y (2) 20 por ciento en peso de un polifenilmetilen-poliisocianato que contiene 2,6 a 2,9 moles de -NCO por mol de polímero y posee un contenido de isocianato promedio de aproximadamente 31,4 por ciento en peso.	34,7
	Agua	2,6
15	Dilaurato de dibutilestaño	0,015
	Polímero A /1/	0,165
	<u>Sistema de catalizador de amina:</u>	
	<u>Catalizador de amina A:</u> Una disolución al 33 por ciento en peso de 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida en TERGLITOL TP-9 /2/.	0,30
20	<u>Catalizador de Amina B:</u> Una solución al 33 por ciento en peso de trietilendiamina en dipropilenglicol.	0,36
	<u>Catalizador de Amina C:</u> Bis [2-(N,N-dimetilamino) -etil]éter.	0,07
25	/1/ Polímero A (descrito bajo el ejemplo 1) se añadió a la formulación como una solución de disolvente en un poli(oxipropileno)triol comenzado con glicerina, que tenía un índice de hidroxilo de aproximadamente 56. Dicha solución contenía 22 por ciento en peso de Polímero A y 78 por ciento en peso de dicho disolvente de triol se usó en una cantidad de 0,75 partes en peso por 100 partes en peso de Polioli A y Polioli B total contenidos en la formulación.	
30	/2/ Un aducto de óxido de etileno de nonilfenol que contenía un promedio de 9 moles de óxido de etileno por mol de nonilfenol.	

1 El procedimiento empleado para preparar la espuma de
este ejemplo lleva las etapas de manipulación siguientes: Una
mezcla de Polioles A y B se suministró a un recipiente de pa-
pel a 20-30°C aproximadamente. Usando una jeringa se añadie-
5 ron la solución de tensioactivo y el dilaurato de dibutiles-
taño a la mezcla de polioles y se dispersó en ella con una
espátula, seguido de la adición de una premezcla del agente
de insuflación (agua) y los catalizadores de amina que tam-
bién se habían dispersado sin usar una pantalla de desvia-
10 ción. La mezcla se colocó después bajo una prensa taladrado-
ra y se agitó durante diez segundos a 2150 revoluciones por
minuto con movimiento circular del recipiente para asegurar
una mezcla adecuada. Sin interrumpir el ciclo de mezclado,
se añadió rápidamente el reactivo de poliisocianato y se con-
15 tinuó mezclando durante siete segundos más. La mezcla de for-
mación de espuma se vertió después rápidamente en una caja
(20 x 20 x 15 cm) soportada por un molde de madera. Se dejó
en reposo la espuma en la caja soportada durante dos minutos
por lo menos después de terminar aparentemente la subida de
20 la espuma para evitar la densificación en el fondo del rode-
te de espuma. Mientras todavía estaba en la caja la espuma
se colocó después de esto en una estufa a 125°C durante diez
minutos para reducir la pegajosidad y facilitar la elimina-
ción de la espuma. Se dejó la espuma a temperatura ambiente
25 durante una hora aproximadamente antes de cortar muestras
para efectuar medidas de la capacidad de "respiración". La
capacidad de "respiración" se determinó mediante un Densíme-
tro de Gurley que mide la porosidad o resistencia al aire de
la espuma, mostrada por el tiempo en segundos necesario para
30 que un volumen dado de aire (30 cc de aire) penetre en una

1 superficie dada de espuma. El valor registrado es el valor promedio de cinco de tales medidas, dado en segundos por 300 cc de aire desplazado.

5 La espuma producida provista del Polímero A de la invención y preparada como se ha descrito anteriormente, era de buena calidad y capacidad de respiración, como ponen de manifiesto los resultados siguientes de este Ejemplo 3:

	Altura de subida	= 17,8 cm
10	Capacidad de "respiración Gurley	= 11,1 segundos
	Aplastamiento de la superficie	= Ninguno
	Aplastamiento del fondo	= Ninguno
	Finura celular	= Buena
	Uniformidad celular	= Buena
15	Huecos	= Ninguno

EJEMPLO 4

En este ejemplo se repitió la preparación de espuma descrita en el Ejemplo 3 con excepción de que, en lugar del Polímero A, se empleó el Polímero B antes descrito, como
 20 componente tensioactivo de la formulación de espuma de alta elasticidad (Tabla I). El Polímero B se introdujo también a la formulación en forma de una solución al 22 por ciento en peso en el polieter-triol identificado en la nota al pie nº 1 de la Tabla I. Dicha solución se usó en una cantidad de
 25 0,75 partes por 100 partes de Polioliol A y Polioliol B, proporcionando con ello 0,165 partes de Polímero B para la formulación. La espuma se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 3. Los resultados son los siguientes:

	Altura de subida	= 16,5 cm
30	Capacidad de "respiración Gurley	= 5,2 segundos

1	Aplastamiento de la superficie	= 7,6 mm
	Aplastamiento del fondo	= Ninguno
	Células por cm	= 7
	Finura celular	= Buena
5	Uniformidad celular	= Buena
	Huecos	= Si.

Los resultados anteriores indican que, aun cuando se observó la formación de huecos, el Polímero B proporcionaba, por otra parte, una espuma satisfactoria en cuanto a subida y capacidad de "respiración", y buena estructura celular.

15

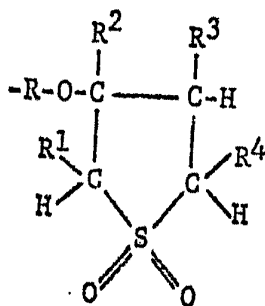
REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un método para producir espuma de poliuretano que comprende hacer reaccionar y formar espuma una mezcla de reacción que contiene (1) un reactivo de polirol orgánico que comprende un polieter-polirol que tiene una funcionalidad de hidroxilo promedia entre 2,1 y aproximadamente 5 y un contenido de hidroxilo primario promedio entre aproximadamente 35 y aproximadamente 90 moles por ciento, basado en el total de moles de grupos hidroxilo contenidos en el polieter-polirol,

04087

1 (2) un poliisocianato orgánico, (3) un catalizador de amina
 terciaria, (4) un agente de insuflación, y (5) un componen-
 te tensioactivo que comprende un sulfolaniloxialcohol-poli-
 alcohol-siloxano que consta esencialmente de (a) unidades si-
 5 loxi monofuncionales, M^O , cuyos átomos de silicio respecti-
 vos tienen dos alcoholos unidos a ellos, siendo alcoholo o
 sulfolaniloxialcoholo el tercer grupo orgánico unido al si-
 licio, (b) un promedio entre aproximadamente 0,5 y aproxima-
 10 damente 10 moles de unidades dialcohol-siloxi difuncionales
 por cada dos moles de M^O , y (c) entre cero y hasta un pro-
 medio de aproximadamente 10 moles, por cada dos moles de M^O ,
 de unidades monoalcohol-siloxi difuncionales en las que el
 segundo grupo orgánico unido a silicio es sulfolaniloxial-
 alcoholo, con tal que dichos sulfolaniloxialcohol-polialcohol-
 15 siloxanos contengan un promedio de por lo menos aproxima-
 damente 0,5 y no más de aproximadamente 10 moles de grupos sul-
 folaniloxialcoholo por cada dos moles de M^O , y en donde los
 alcoholos unidos a silicio tienen de uno a cuatro átomos de
 carbono y los grupos sulfolaniloxialcoholo unidos a silicio
 20 tienen la fórmula,



25 en la que R^1 es alcoholeno bivalente que tiene de dos a ocho
 átomos de carbono, y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente
 hidrógeno o alcoholo que tiene de uno a cuatro átomos de car-
 30 bono.

1 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
que dicho sulfolaniloxialcohol-poliálcohilsiloxano contie-
ne un promedio de al menos aproximadamente uno y no más de
aproximadamente 8,5 moles de dichas unidades dialcohilsilo-
5 xi difuncionales y un promedio de no más de aproximadamente
6 moles de las unidades sulfolaniloxialcohol-monoalcohilsilo-
loxi difuncionales.

10 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en que
dicho polieter-poliol tiene un contenido de hidroxilo prima-
rio de al menos aproximadamente 50 moles por ciento y una
funcionalidad de hidroxilo promedia de al menos aproximada-
mente 2,8 y no más de 4,8.

15 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que dicho polieter-poliol comprende un éter poli (oxipropi-
leno) rematado con oxietileno, que termina en hidroxilo y co-
mienza con glicerina.

20 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en que
el reactivo de poliol orgánico comprende adicionalmente un
polímero/polieter-poliol producido por la polimerización in
situ de al menos un monómero etilénicamente insaturado en un
polieter-poliol.

25 6ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el
que polieter-poliol en que se polimeriza dicho monómero eti-
lénicamente insaturado, es un polieter-poliol que tiene una
funcionalidad de hidroxilo promedia entre 2,1 y aproximada-
mente 5, y un contenido de hidroxilo primario promedio entre
aproximadamente 35 y aproximadamente 90 moles por ciento, ba-
sado en el total de moles de grupos hidroxilo contenidos en
dicho polieter-poliol.

30 7ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el

1 que el reactivo de poliisocianato orgánico comprende un to-
lilen-diisocianato.

5 8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que el poliisocianato orgánico es un aril-isocianato polí-
mero que tiene una funcionalidad de isocianato promedia en-
tre aproximadamente 2,25 y aproximadamente 3,2.

10 9ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que dicho poliisocianato orgánico comprende residuo de to-
lilen-diisocianato obtenido de la fabricación de los isóme-
ros 2,4 y 2,6 del tolilendiisocianato.

10ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que el agente de insuflación comprende agua.

15 11ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que el agente de insuflación comprende agua y un agente de
insuflación halocarbonado.

12ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que la mezcla de reacción contiene adicionalmente un dicar-
boxilato de dialcohol-estaño.

20 13ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el
que la espuma de poliuretano es espuma de alta elasticidad
y el reactivo de polioliol orgánico (1) está constituido por
(a) desde aproximadamente 40 a aproximadamente 80 por ciento
en peso de dicho poliéter-polioliol que tiene una funcionalidad
de hidroxilo promedia desde 2,1 a aproximadamente 5 y un con-
25 tenido de hidroxilo primario promedio entre aproximadamente
35 y aproximadamente 90 moles por ciento, basado en el total
de moles de grupos de hidroxilo contenidos en el poliéter-po-
lioliol y (b) entre aproximadamente 60 y aproximadamente 20 por
ciento en peso de un polímero/poliéter-polioliol, producido por
30 la polimerización in situ de un monómero etilénicamente insa-

1 turado en un poliéter-poliol; el agente de insuflación (4)
comprende agua; y el componente tensioactivo (5) comprende
un 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-polimetilsiloxano que consta
esencialmente de (i) unidades siloxi monofuncionales, M^0 ,
5 cuya fórmula unitaria es por lo menos una del grupo consti-
tuido por $Me_3SiO_{\frac{1}{2}}$ y $(Q)(Me)_2SiO_{\frac{1}{2}}$, (ii) unidades siloxi difun-
cionales, $Me_2SiO_{\frac{2}{2}}$, teniendo la proporción molar de
 $Me_2SiO_{\frac{2}{2}}:M^0$ un valor promedio desde aproximadamente 0,5:2
a aproximadamente 10:2 y (iii) unidades siloxi difunciona-
10 les, $(Q)(Me)SiO_{\frac{2}{2}}$, siendo la proporción molar de (Q)
 $(Me)SiO_{\frac{2}{2}}:M^0$ desde cero hasta un valor promedio de aproxi-
madamente 10:2, con tal que el valor promedio de la propor-
ción molar de $Q:M^0$ sea al menos aproximadamente 0,5:2 y no
más de aproximadamente 10:2, en donde Me en cada caso es me-
15 tilo y Q en cada caso es 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo unido
a silicio.

14ª.- Un método según la reivindicación 13ª, en
el que el reactivo de poliisocianato orgánico está consti-
tuido desde aproximadamente 60 a aproximadamente 90 por cien-
20 to en peso, por toliendiisocianato y desde aproximadamente
40 a aproximadamente 10 por ciento en peso por un aril-iso-
cianato polímero que tiene una funcionalidad de isocianato
promedia desde aproximadamente 2,25 a aproximadamente 3,2.

15ª.- Un método según la reivindicación 13ª, en
25 el que en dicho 3-(sulfolan-iloxi)propil-polimetilsiloxano
las unidades monofuncionales, M^0 , son $Me_3SiO_{\frac{1}{2}}$, el valor pro-
medio de la proporción molar de $Me_2SiO_{\frac{2}{2}}:Me_3SiO_{\frac{1}{2}}$ es desde
aproximadamente 1:2 a aproximadamente 8,5:2, y el valor pro-
medio de la proporción molar de $(Q)(Me)SiO_{\frac{2}{2}}:Me_3SiO_{\frac{1}{2}}$ es des-
30 aproximadamente 0,5:2 a aproximadamente 6:2.

1 16ª.- Un método según la reivindicación 13ª, en el que dicho componente tensioactivo es una solución de dicho 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-polimetilsiloxano en un poliéter-poliol.

5 17ª.- UN METODO PARA PRODUCIR ESPUMA DE POLIURETA NO.

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

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

Madrid, 08. AGO. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes,

