



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	449306		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			28-6-1976		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.322
C-9875-SP

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
592.129	30-6-75	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO 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 América		
72 INVENTOR (ES)		
Bernard Kanner y Bela Prokai		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a una clase nueva
concreta de hidruros de polisiloxano sustituidos y copolí-
2 meros de polisiloxano-polióxialcoholeno sustituidos corres-
pondientemente, a la utilidad de los hidruros, tal como en
3 la formación de dichos copolímeros, y al uso de los copolí-
4 meros en la formación de productos de uretano celulares,
5 particularmente espuma flexible de uretano que contiene un
retardador de llama.

6 Es bien sabido que los enlaces uretano de los ure-
7 tanos celulares se forman por reacción exotérmica de un iso-
8 cianato polifuncional y un compuesto polifuncional que con-
9 tiene hidrógeno activo, en presencia de un catalizador, y
10 que la estructura celular está proporcionada por desprendi-
miento de gas y expansión durante la reacción de formación
11 de uretano. Los polieter-polióles y poliéster-polióles son
12 ilustrativos de los compuestos que contienen hidrógeno acti-
13 vo adecuados. Según el procedimiento "de un paso", que es la
14 técnica industrial más ampliamente usada, se efectúa una reac-
15 ción directa entre todas las materias primas, entre las que
16 se incluyen el poliisocianato, el compuesto que contiene
17 hidrógeno activo, el sistema de catalizador, agente de so-
18 plado y tensioactivo. Una función principal del tensioacti-
19 vo es estabilizar la espuma de uretano, es decir, evitar el
20 hundimiento de la espuma hasta que el producto de espuma ha-
ya desarrollado la suficiente resistencia de gel para hacer-
21 se autosoportante. Entre los diversos tipos de composiciones
22 que contienen silicio presentados en la bibliografía como
23 estabilizadores eficaces de espuma de uretano derivada de
24 un poliéster-poliol y un polieter-poliol, están los descri-
25 tos en la patente de los EE.UU. nº 3.594.334 y patente de
26 27 28 29 30

1 nueva expedición nº 27.541, respectivamente. Desde el punto
de vista de potencia y calidad del producto de espuma, los
estabilizadores de espuma especialmente eficaces, descritos
5 en esas patentes, son aquellos en los que el silicio de la
porción siloxano de los respectivos componentes copolímeros
está sustituido con grupos metilo solo.

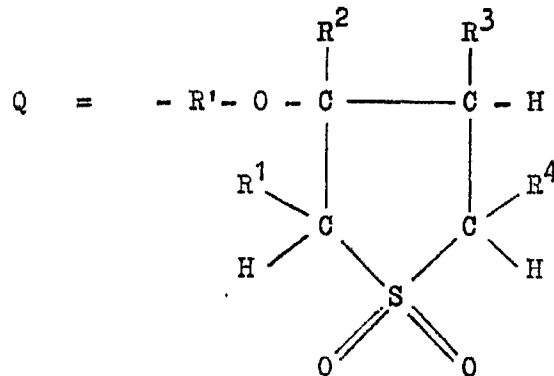
En los años recientes se han hecho considerables
esfuerzos, que continúan, para reducir las reconocidas ca-
10 racterísticas objetables de los polímeros de uretano, en es-
to a su capacidad para fácil ignición y para arder con lla-
ma abierta. Un enfoque de este problema es incluir un agen-
te retardador de llama, tal como diversos compuestos que con-
15 tienen fósforo y/o halógeno, como componente de la mezcla de
reacción que produce espuma, y en este sentido desarrollar
agentes retardadores de llama mejorados y más eficaces. Un
problema asociado es proporcionar tensioactivos que no sólo
actúen estabilizando la espuma que contiene un retardador de
20 llama, sino que también permitan la formación de tal espuma
que arda a una velocidad reducida, en relación a los tensio-
activos destinados a estabilización de espuma sin retardo de
llama. Por ejemplo, los copolímeros de polimetilsiloxano-po-
lioxialcohileno descritos en las patentes antes mencionadas
son excelentes estabilizadores de espuma sin retardo de lla-
25 ma, y también son capaces de estabilizar espuma que contiene
retardador de llama. Sin embargo, las propiedades de infla-
mabilidad de los productos de espuma resultantes parecen in-
dicar un efecto adverso del tensioactivo sobre la eficacia
del agente retardador de llama.

30 Por tanto, es deseable, y es un objeto principal de
la presente invención, proporcionar una nueva clase de copo-

1 límeros de polisiloxano-polioxialcohileno que, además de la
 capacidad de estabilizar uretanos celulares sin retardo de
 llama, ofrecen particular utilidad como estabilizadores de
 espuma que tiene un retardador de llama incorporado en ella.

5 Otros diversos objetos y ventajas de la presente in-
 vención serán evidentes para los expertos en la técnica, por
 la descripción y exposición adjuntas.

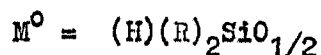
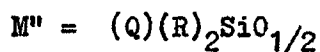
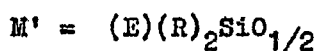
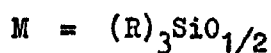
Según un aspecto de la presente invención se propor-
 cionan unos polímeros concretos de organosilicona modificada
 10 con sulfolaniloxialcohilo, que contiene, combinadas química-
 mente, unidades de siloxi monofuncionales (M_0) y unidades de
 siloxi difuncionales (D_0), y por cada dos moles de unidades
 monofuncionales (M_0) contenidas en el polímero una media de
 15 aproximadamente dos a aproximadamente 100 grupos sulfolani-
 loxialcohilo (Q) unidos a silicio, y una media de aproxima-
 damente 2 a aproximadamente 30 grupos E^0 unidos a silicio,
 donde E^0 es un bloque polioxialcohileno (E) o un átomo de hi-
 drógeno. El grupo sulfolaniloxialcohilo esencial unido a si-
 licio, que se designa aquí con el símbolo "Q", tiene la fór-
 20 mula:



30 donde: R' es alcoholeno bivalente que tiene de dos a ocho

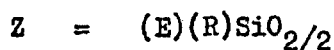
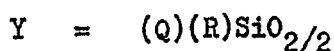
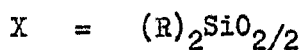
1 átomos de carbono; y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , que se muestran uni-
dos a los átomos de carbono en las posiciones dos a cinco
del anillo, respectivamente, son, independientemente, hidró-
geno o alcoholilo que tiene de uno a cuatro átomos de carbono.

5 En las unidades siloxi monofuncionales abarcadas
por M_0 , de los polímeros de la invención, los respectivos
átomos de silicio están unidos a dos grupos alcoholilo (R),
siendo el tercer grupo unido al silicio el grupo antes men-
cionado que lleva sulfolanilo (Q), un grupo alcoholilo (R) o
10 E^0 (es decir, el bloque polioxialcoholileno, E, o hidrógeno).
Así, dentro del ámbito de M_0 se incluyen las unidades silo-
xi monofuncionales que tienen las siguientes fórmulas unita-
rias, que para mayor brevedad también se designan aquí indi-
vidualmente como unidades M, M', M'' y M^0 , según se muestra:



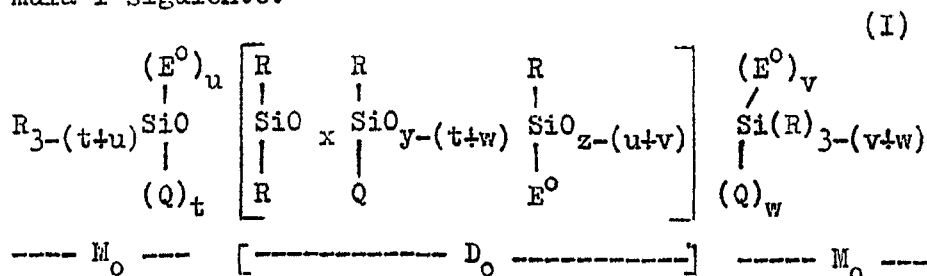
25 En cualquier composición polímera dada de la presente inven-
ción, las unidades M_0 pueden ser iguales o diferentes entre
sí. En las unidades siloxi difuncionales abarcadas por D_0 ,
al menos uno de los dos grupos unidos a los respectivos áto-
mos de silicio es alcoholilo, y el segundo grupo unido a sili-
cio es Q, E^0 o R. Así, dentro del ámbito de D_0 se incluyen
30 unidades difuncionales que tienen las siguientes fórmulas uni

1 tarias, que para mayor brevedad también se designan aquí in-
 5 dividualmente como unidades X, Y, Z y Z^o, según se muestra:



Los polímeros de la invención pueden contener cualquier com-
 binación o subcombinación de las respectivas unidades silo-
 xi dentro del ámbito de M_o y D_o, siempre que haya presente
 15 una media de aproximadamente dos a aproximadamente 100 gru-
 pos que llevan sulfolanilo (Q) y de aproximadamente 2 a apro-
 ximadamente 30 grupos E^o.

20 Cuando E^o es el bloque polioxialcohileno, E, los
 polímeros de la invención comprenden copolímeros de polial-
 cohilsiloxano-polioxialcohileno sustituidos con sulfolanilo-
 xialcohilo, y cuando E^o es hidrógeno los polímeros de la in-
 vención comprenden hidruros de polialcohilsiloxano sustitui-
 dos con sulfolaniloxialcohilo. La composición media de di-
 chos copolímeros e hidruros es según se define por la For-
 mula I siguiente:



30

1 donde: Q es sulfolaniloxialcohilo; E^o es el bloque polioxial
cohileno, E, o hidrógeno; R es alcohol; cada uno de t, u,
5 v, w, la suma t+u y la suma v+w tiene independientemente un
valor de cero o uno; cada una de las sumas t+w y u+v tiene
un valor de cero, uno o dos, siendo evidente que el valor de
la suma t+u+v+w es también cero, uno o dos; x es cero o cual
10 quier número positivo que tenga un valor medio de hasta apro-
ximadamente 200; y tiene un valor medio de aproximadamente
2 a aproximadamente 100; y z tiene un valor medio de aproxi-
madamente 2 a aproximadamente 30. Por la Fórmula I es eviden-
te que x, y-(t+w) y z-(u+v) designan el número medio de mo-
les de las respectivas unidades difuncionales X, Y y Z (cuán-
do E^o es E) o Z^o (cuando E es hidrógeno) contenidas en los
15 polímeros por cada dos moles de unidades monofuncionales (M_o)
totales, como se muestra, y que los valores de y y z corres-
ponden al número total de grupos Q y E^o, respectivamente, con-
tenidos en el polímero. Además, cuando t+w es cero, y también
corresponde al número total de unidades Y difuncionales con-
tenidas en el polímero por cada dos moles de unidades mono-
20 funcionales (M_o) totales. Análogamente, cuando u+v es cero,
z corresponde al número total de unidades difuncionales Z o
Z^o que están presentes por cada dos moles de M_o.

Los hidruros de polialcoholisiloxano sustituidos con
25 sulfolaniloxialcohilo aquí descritos son útiles como agentes
humectantes, agentes antiestáticos, acabados textiles, y son
especialmente útiles para formar una variedad de polímeros
de organosilicona por reacciones de hidrosilación y conden-
sación de hidrógeno. Por ejemplo, los polímeros abarcados
por la Formula I, donde E^o es hidrógeno, son reactivos con
30 éteres de polioxialcohileno que en un extremo tienen el ex-

1 tremo bloqueado por un grupo monocolefínico, o que terminan
en hidroxilo, formando los correspondientes copolímeros de
polialcohilsiloxano-polioxialcohileno sustituidos con sulfo-
laniloxialcohilo, de la invención, es decir, las composicio-
5 nes definidas por la Fórmula I donde E⁰ es un bloque de po-
lioxialcohileno (E). Los copolímeros, a su vez, son útiles
como composiciones que proporcionan carácter tensioactivo,
hallando particular aplicación en la manufactura de produc-
tos de uretano celulares, incluyendo espuma de uretano pro-
10 ducida con un retardador de llama.

Según otro aspecto de la presente invención, se pro-
porciona un procedimiento para producir espuma de poliuretano,
que comprende hacer reaccionar y formar espuma con una
mezcla de reacción de: (a) un reaccionante de poliol orgáni-
15 co que comprende un polieter-poliol o un poliéster poliol,
que contiene una media de al menos dos grupos hidroxilo por
molécula; (b) un reaccionante de poliisocianato que contiene
al menos dos grupos isocianato por molécula; (c) un agente
de soplado; (d) un catalizador que comprende una amina ter-
20 ciaria; y (e) un componente estabilizador de espuma, que com-
prende los copolímeros de organosiloxano-polioxialcohileno
sustituidos con sulfolaniloxialcohilo, de la presente inven-
ción. Además de su eficacia como estabilizadores de espuma
de uretano sin retardo de llama, se ha hallado que los copo-
25 límeros aquí descritos poseen la ventajosa propiedad adicio-
nal de permitir la formación de una espuma, que contiene re-
tardador de llama, de calidad global aceptable, y combustibi-
lidad reducida en relación a los copolímeros de polialcohil-
siloxano-polioxialcohileno sin modificar. Según este aspecto
30 de la presente invención, se proporcionan productos de espuma

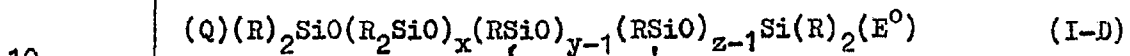
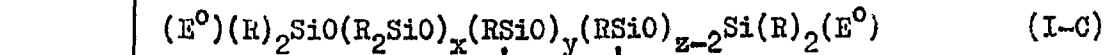
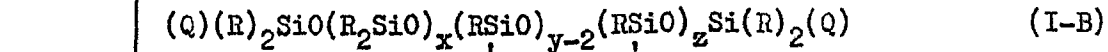
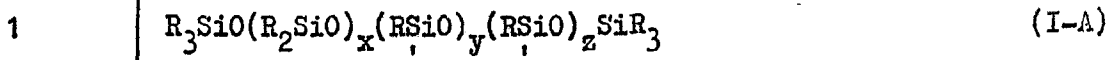
1 de uretano a base de poliéter y a base de poliéster, que con-
tienen retardador de llama, haciendo reaccionar y formando
espuma con las respectivas mezclas de reacción, en las que
se incluye adicionalmente un agente retardador de llama.

5 Para proporcionar las espumas de poliuretano de la
invención, los copolímeros de organosiloxano-polioxialcohi-
leno sustituidos con sulfolaniloxialcohol se pueden intro-
ducir en las mezclas de reacción que producen espuma ya sea
como tales, como mezcla con diversos aditivos orgánicos en-
10 tre los que se incluyen tensioactivos orgánicos, o en com-
binación con uno o más del reaccionante de polirol, agente de
soplado, catalizador de amina y, cuando se usa, el agente re-
tardador de llama.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION Y REALIZACIONES PREFERIDAS

15 La funcionalidad de los respectivos tipos de unida-
des estructurales abarcadas por M_0 y D_0 , de los polímeros de
la presente invención, indica el número de átomos de oxígeno
a los que está unido el átomo de silicio (Si) de cualquier
unidad concreta. Dado que cada átomo de oxígeno está compar-
20 tido por un átomo de silicio (Si') de otra unidad, la fun-
cionalidad indica también el número de enlaces por el que la
unidad concreta puede estar unida a otra porción del políme-
ro a través de enlaces $-Si-O-Si'-$. Por tanto, al expresar las
formulas individuales de las respectivas unidades de los po-
25 límeros de la presente 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 con
el átomo de silicio de la unidad concreta), y el denominador,
que en cada caso es 2, indica que cada átomo de oxígeno está
30 compartido con otro átomo de silicio. En vista de su monofun

1 cionalidad, las unidades M_0 son unidades que terminan cade-
na o bloquean extremo, y sus respectivos átomos de oxígeno
están compartidos con silicio de una unidad distinta, que
puede ser Y, Z o Z^0 y, cuando está presente, X. Por otra
5 parte, X, Y, Z y Z^0 son difuncionales y, por tanto, los res-
pectivos dos átomos de oxígeno asociados con cada átomo de
silicio de ellos están compartidos con respectivos átomos
de silicio de otras unidades. Así, las unidades difunciona-
les que se repiten pueden estar distribuidas en el polímero
10 al azar, alternadamente, como subbloques de unidades repeti-
das del mismo tipo, o en cualquier combinación de tales dis-
posiciones. Además, los polímeros de la invención comprenden
mezclas de especies polímeras que difieren en peso molecular,
contenido total de polioxialcoholeno o hidrógeno silánico,
15 contenido total de siloxano, y en el tipo, disposición y pro-
porciones relativas de unidades. Por tanto, como aquí se ex-
presa, los parámetros empleados para indicar esas variables
son valores medios, y se basan en las proporciones relativas
de reaccionantes de los que se derivan las diversas unidades.
20 Se ha de entender además que, consistentemente con las con-
venciones de la técnica a la que pertenece la presente in-
vención, como aquí se expresa, las fórmulas de los polímeros
indican su composición empírica media global, más que cual-
quier disposición ordenada concreta de unidades, o peso mole-
25 cular de cualquier especie polímera concreta. En este enten-
dimiento, la composición media de los respectivos tipos de
polímeros abarcados por la anterior Fórmula I se puede ex-
presar por las siguientes fórmulas, donde las diversas uni-
dades siloxi, como en la Fórmula I, se muestran en forma qui-
30 micamente combinada:



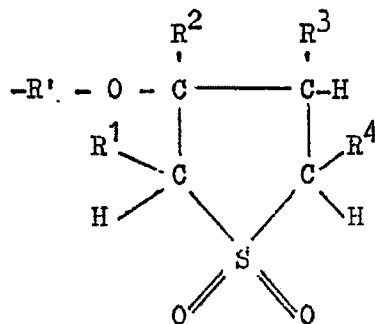
donde: R, Q, E^o, x, y y z son como se han definido antes.

15 Los grupos R unidos a silicio son alcoholes que tienen de uno a diez átomos de carbono, incluyendo alcoholes lineales y ramificados. Son ilustrativos de los grupos adecuados abarcados por R: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, octilo y decilo. De los diversos grupos representados por R, se prefieren los alcoholes inferiores, (es decir, aquéllos que tienen de uno a

20 cuatro átomos de carbono), de los que el metilo es especialmente adecuado. Se ha de entender que los grupos R pueden ser los mismos por todos los polímeros, o que pueden diferir entre o dentro de unidades, sin salir del ámbito de la presente invención. Por ejemplo, cuando las unidades monofuncionales de bloqueo de extremos son M, es decir, $R_3SiO_{1/2}$,

25 pueden ser unidades trimetilsiloxi, y las unidades difuncionales, $R_2SiO_{2/2}$, cuando están presentes, pueden ser unidades dietilsiloxi y/o metiletilsiloxi.

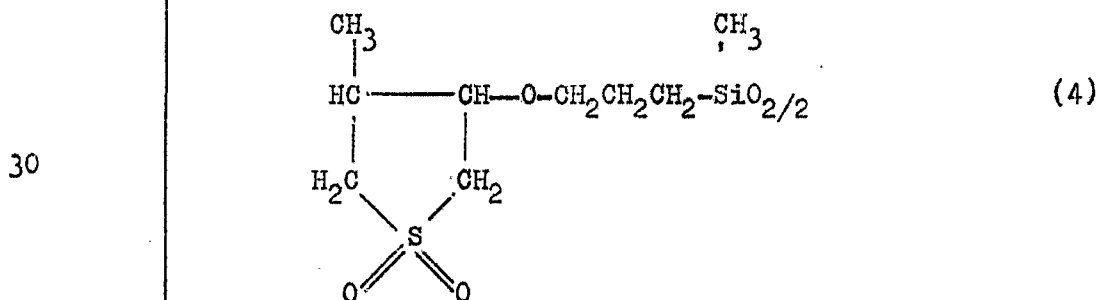
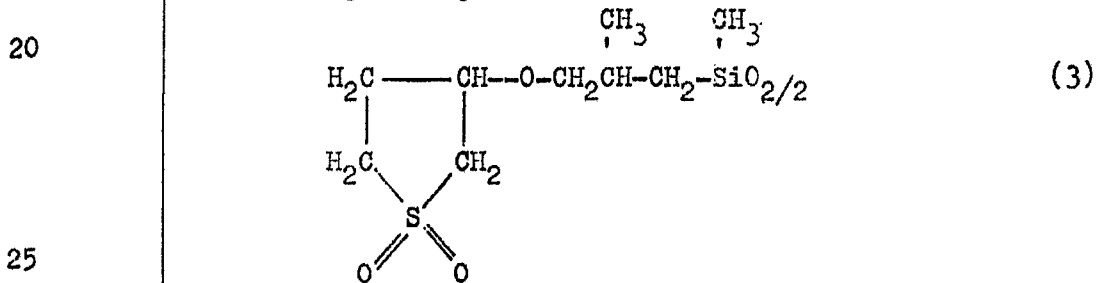
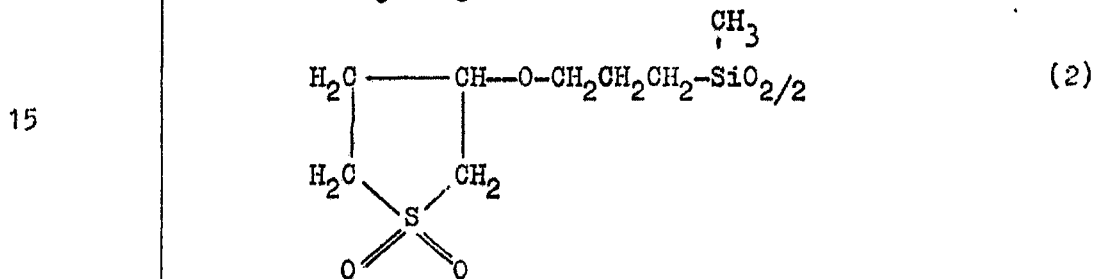
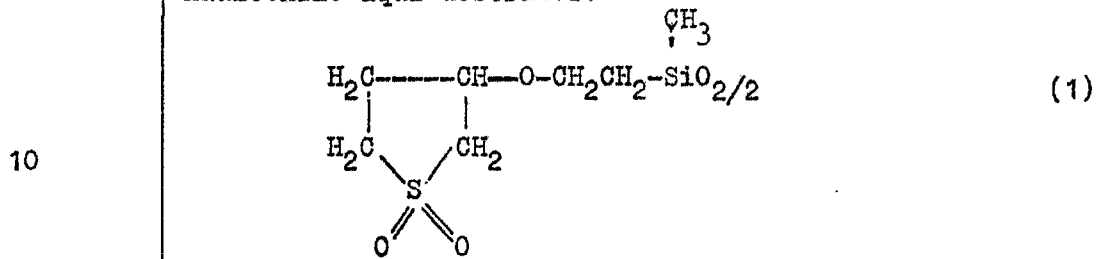
30 En los sustituyentes Q de la porción siloxano de los polímeros de la presente invención, es decir, en:



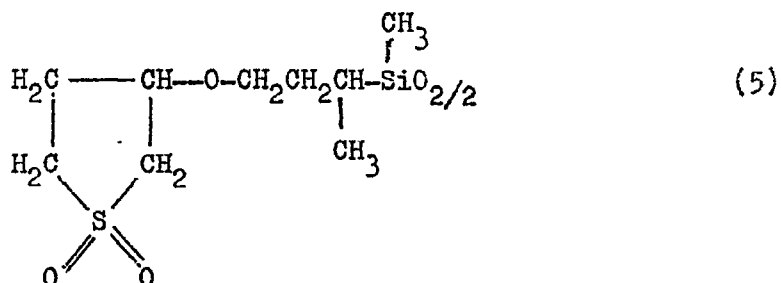
los grupos R^1 a R^4 son, como se ha definido antes, hidrógeno o alcoholos C_1 a C_4 . Usualmente no más de dos son alcoholos, como en el núcleo 2,4-dimetilsulfolan-3-iloalcoholo. Preferiblemente cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno. El grupo R' de Q es un radical alcoholeno bivalente, incluyendo los radicales lineales y ramificados, de la serie $-\text{C}_g\text{H}_{2g}-$, donde g es un entero que tiene un valor de dos a ocho. Son ilustrativos de los radicales alcoholeno bivalentes saturados lineales y ramificados, abarcados por $-\text{R}'-$, los siguientes, en los 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 $-\text{R}'-$ por el enlace a oxígeno del grupo sulfolaniloxi de Q: etileno; 1,3-propileno o trimetileno; 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; 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 similares. Preferiblemente, $-\text{R}'-$ tiene de 2 a 6 átomos de carbono,

1 y más preferiblemente tiene tres o cuatro átomos de carbono.

Las siguientes son ilustrativas de las unidades Y
 5 $[(Q)(R)SiO_{2/2}]$ de los hidruros de polialcohilsiloxano modi-
 ficados con sulfolaniloxialcoholo y copolímeros de polialco-
 hilsiloxano-polioxialcoholeno modificados con sulfolanilo-
 xialcoholo aquí descritos:

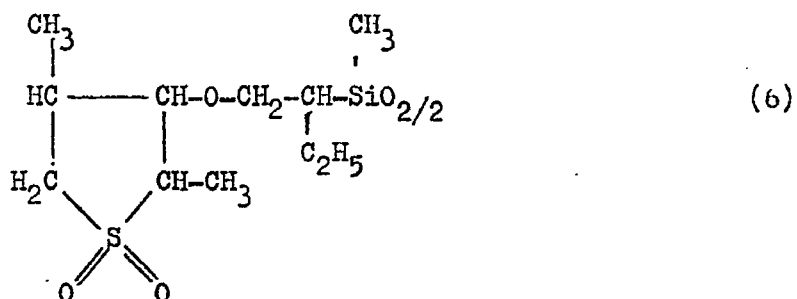


1



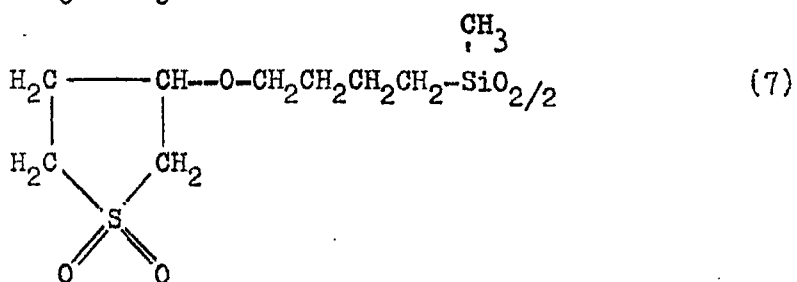
5

10



15

20



y unidades correspondientes en las que el grupo alcohol
 unido a silicio es etilo, propilo, butilo y similares. Se ha
 de entender que los polímeros de la invención pueden contener
 cualquiera de las diversas unidades Y ilustradas por lo que
 antecede, como esencialmente el único tipo de unidad difun-
 cional modificada con Q, o los polímeros pueden comprender
 cualquier combinación de ellas.

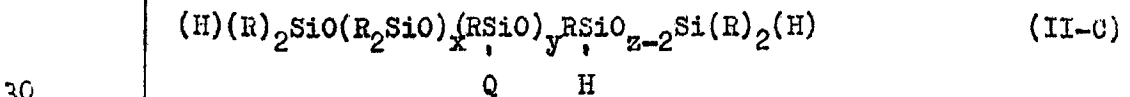
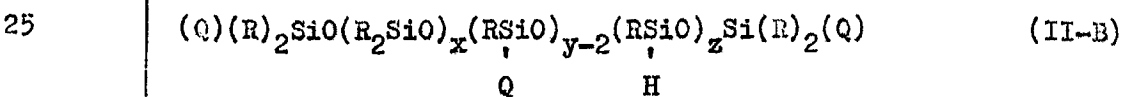
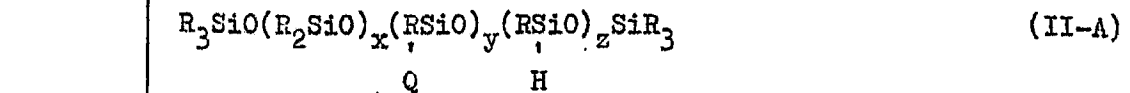
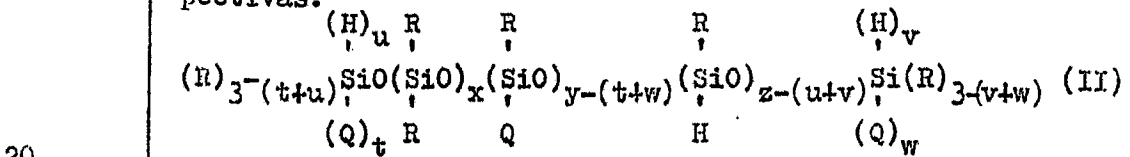
25

30

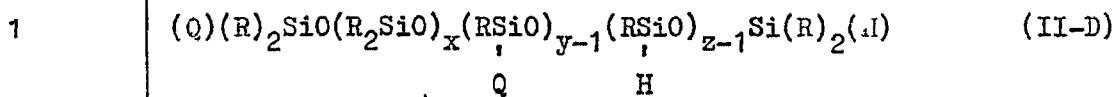
Son ilustrativas de las unidades monofuncionales
 modificadas con Q (Mⁿ) las correspondientes unidades sulfo-

1 laniloxialcohol-dialcoholilsiloxi tales como: sulfolan-3-ilo-
 xietil-dimetilsiloxi, donde Q es como antes en (1); 3-(sul-
 folan-3-ilo)propil-dimetilsiloxi, donde Q es como antes
 en (2); 2-metil-3-(sulfolan-3-ilo)propil-dimetilsiloxi,
 5 donde Q es como antes en (3); 3-(4-metil-sulfolan-3-ilo)propil-
 dimetilsiloxi, donde Q es como antes en (4); 1-metil-
 3-(sulfolan-3-ilo)propil-dimetilsiloxi, donde Q es como
 antes en (5); 1-(2,4-dimetil-sulfolan-3-ilo)etil-dimetil-
 siloxi, donde Q es como antes en (6); y 4-(sulfolan-3-ilo-
 10 xi)butil-dimetilsiloxi, donde Q es como antes en (7).

Quando la E⁰ de la Fórmula I y Fórmulas I-A a I-B
 es hidrógeno, los polímeros de la invención son hidruros de
 polialcoholilsiloxano sustituidos con sulfolaniloxialcoholo
 que contienen las antes mencionadas unidades Z⁰ y/o H⁰, y
 15 por tanto tienen las siguientes composiciones medias res-
 pectivas:

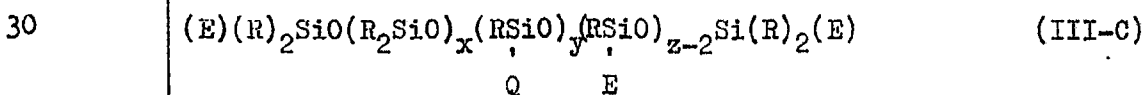
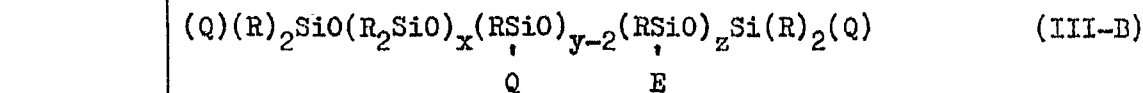
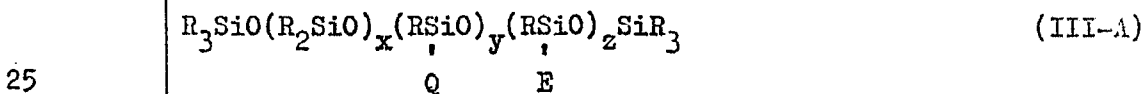
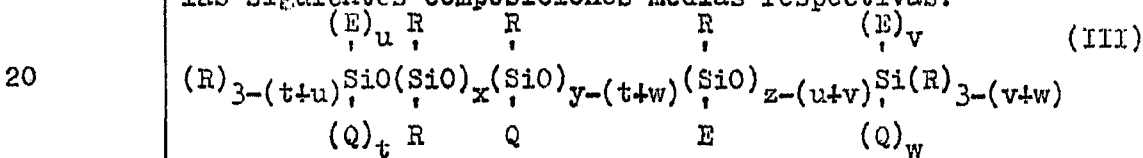


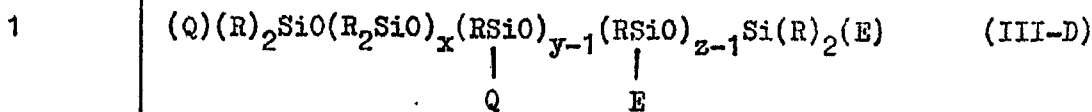
30



5 donde: Q es el grupo sulfolaniloxialcoholo antes descrito; R es alcoholo de uno a diez átomos de carbono; x es cero o un número positivo que tiene un valor medio de hasta aproximadamente 200; y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30; y en la Fórmula II t, u, v, w, la suma t+u y la suma v+w son, independientemente, cero o uno, y cada una de las sumas t+w y u+v es, independientemente, cero, uno o dos.

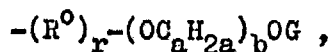
15 Cuando la E^o de la Formula I y Fórmulas I-A a I-D es un bloque de polioxialcoholeno (E), los polímeros de la invención son copolímeros de polialcohilsiloxano-polioxialcoholeno sustituidos con sulfolaniloxialcoholo que contienen las unidades Z y/o M' antes mencionadas, y por tanto tienen las siguientes composiciones medias respectivas:





donde: Q es el grupo sulfolaniloxialcohilo antes descrito o;
 R es alcoholo de uno a diez átomos de carbono; \underline{x} es cero o
 un número positivo que tiene un valor medio de hasta aproximadamente 200; \underline{y} tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; \underline{z} tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30; en la Fórmula III, \underline{t} , \underline{u} , \underline{v} , \underline{w} , la suma $\underline{t}+\underline{u}$ y la suma $\underline{v}+\underline{w}$ son, independientemente, cero, uno o dos; y E, cada vez que aparece es un bloque de polioxialcohileno.

La composición media de los bloques de polioxialcohileno (E) preferidos de las unidades Z y M' de los copolímeros aquí descritos es:



donde: \underline{r} es cero o uno; $-R^O-$ comprende un grupo alcoholeno bivalente, un átomo de carbono del cual está unido a silicio; $-(OC_aH_{2a})_b-$ representa una cadena de polioxialcohileno, teniendo \underline{a} un valor de 2 a 4 y teniendo \underline{b} un valor medio de aproximadamente 3 a aproximadamente 100. Usualmente, al menos el 20 por ciento en peso de la cadena de polioxialcohileno no está constituido por oxietileno. La composición concreta de la cadena de polioxialcohileno depende de la aplicación de uso final deseada para los copolímeros modificados con sulfolaniloxialcohilo aquí descritos, como se discute en más detalle más adelante.

Cuando está presente, el grupo de enlace ($-R^O-$) en-

1 tre silicio y aquella porción del bloque de polioxialcohileno (E) mostrada como $-(OC_aH_{2a})_bOG$ es un grupo alcohileno bi-
5 valente, un grupo -alcohileno-C(O)- o un grupo -alcohileno-NH-C(O)-, donde la valencia libre del alcohileno de los dos
últimos grupos está unida a silicio. En estos grupos de enlace, el alcohileno tiene la fórmula más específica $-C_eH_{2e}-$,
10 donde e tiene un valor de 2 a 6, y usualmente no es más de cuatro. Son ilustrativos de los grupos adecuados abarcados por R^O : etileno, trimetileno, 1,2- propileno, tetrametileno, hexametileno; los grupos $-C_eH_{2e}-C(O)-$ correspondientes, que
junto con el oxígeno de la cadena de polioxialcohileno forman un enlace éster; y los grupos $-C_eH_{2e}-NH-C(O)-$ correspon-
dientes, que en combinación con oxígeno de la cadena de polioxialcohileno forman enlaces carbamato.

15 Como se indica además por la fórmula de los bloques de polioxialcohileno (E) de las unidades Z y M', la cadena de poli (oxialcohileno) está terminada por el grupo orgánico GO- donde G es un grupo de remate orgánico monovalente. Son
ilustrativos de los remates orgánicos abarcados por G los
20 grupos tales como: $R^{OO}-$, $R^{OO}NHC(O)-$ y $R^{OO}C(O)-$, donde R^{OO} es un radical hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y usualmente está exento de insaturación alifática. Los grupos (GO-) que bloquean por el extremo a las
cadenas de polioxialcohileno son, por tanto, los correspondientes radicales orgánicos monovalentes $R^{OO}-$, $R^{OO}NHC(O)O-$
25 y $R^{OO}C(O)O-$. En los grupos de remate (G) y terminales (GO-) antes mencionados, $R^{OO}-$ puede ser cualquiera de los siguientes: un grupo alcohilo, incluyendo grupos alcohilo de cadena lineal y ramificada que tienen la fórmula $C_fH_{2f+1}-$, donde f
30 es un entero de 1 a 12, tales como, por ejemplo, grupos me-

1 tilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, octilo y dode-
 cilo; un radical cicloalifático incluyendo grupos monocíclic
 5 cos y bicíclicos, tal como, por ejemplo, grupos ciclopentilo,
 ciclohexilo y biciclo [2.2.1] heptilo; un grupo con insatu-
 ración aromática incluyendo radicales arilo, alcarilo y aral
 cohilo, tal como, por ejemplo, grupos fenilo, naftilo, xili-
 10 lo, tolilo, cumenilo, mesitilo, t-butilfenilo, bencilo, be-
 ta-feniletilo y 2-fenilpropilo; radicales cicloalifáticos
 sustituidos con alcoholo y arilo, tales como, por ejemplo,
 radicales metilciclopentilo y fenilciclohexilo; y simila-
 res. Por tanto, es evidente que el grupo terminal (GO-) de
 la cadena de polioxialcoholeno puede ser los correspondien-
 tes grupos alcoxi, ariloxi, aralcoxi, alcariloxi, cicloalco
 xi, aciloxi, aril-C(O)O-, alcohol-carbamato y aril-carbama-
 15 to.

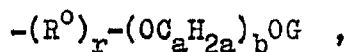
Los grupos R^{OO}-generalmente preferidos son fenilo,
 radicales alcoholo inferior, los grupos arilo sustituidos
 con alcoholo inferior y los grupos alcoholo inferior susti-
 20 tuidos con arilo, donde el término "alcoholo inferior" indi-
 ca radicales alcoholo C₁-C₄. Por tanto, son ilustrativos de
 los grupos de remate preferidos representados por G: metilo,
 etilo, propilo, butilo, fenilo, bencilo, feniletilo (C₆H₅-C₂H₄-),
 acetilo, benzóilo, metilcarbamilo (CH₃NHC(O)-), etilcarbami-
 25 lo (C₂H₅NHC(O)-), grupos propil- y butil-carbamilo, fenil-
 carbamilo (C₆H₅NHC(O)-), tolilcarbamilo ((CH₃)C₆H₄NHC(O)-),
 bencilcarbamilo (C₆H₅CH₂NHC(O)-) y similares.

Se ha de entender que el radical orgánico terminal
 (GO-) de los respectivos bloques de polioxialcoholeno de los
 copolímeros de la presente invención puede ser el mismo por
 30 todo el polímero, o que pueden diferir. Por ejemplo, los co-

1 polímeros pueden contener bloques de poliéter en los que
 el grupo terminal (GO-) es metoxi, y otros grupos poliéter
 en los que GO- es un grupo hidrocarbilo-carbamato tal como
 metilcarbamato, $\text{CH}_3\text{NHC(O)O-}$ ó benciloxi ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O-}$).

5 Cuando se usan para estabilizar espuma de uretano
 flexible, una media de aproximadamente 50 a aproximadamen-
 te 85 por ciento en peso de los copolímeros de polisiloxa-
 no-polioxialcoholeno modificados con Q, de la invención es-
 tá, constituida por bloques de polioxialcoholeno (E), por-
 10 ción de los copolímeros que también se denomina aquí conte-
 nido total de poliéter. Correspondientemente, el contenido
 total de siloxano de los copolímeros es de aproximadamente
 50 a aproximadamente 15 por ciento en peso, y representa
 la suma del peso combinado de las unidades abarcadas por H_0
 15 y D_0 menos el peso total de los bloques de polioxialcoholeno
 (E).

De los copolímeros sustituidos con sulfolaniloxial-
 cohilo de la invención, las composiciones que tienen parti-
 20 cular utilidad como estabilizadores de espuma de uretano
 derivada de poliéter-poliol son aquellas dentro del ámbito
 de las Fórmulas III a III-D, donde: \underline{x} tiene un valor medio
 de aproximadamente 10 a aproximadamente 200, y es preferi-
 blemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 100; \underline{y} tie-
 25 ne un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente
 100, y es preferiblemente no más de aproximadamente 30; \underline{z}
 tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamen-
 te 30, y es preferiblemente de aproximadamente 2 a aproxima-
 damente 10; y en el bloque de polioxialcoholeno (E):



1 \underline{r} es cero o uno, R^0 y G son como se han definido antes, y \underline{a}
 tiene un valor de 2 a 4, siempre que de aproximadamente 20
 a aproximadamente 75 por ciento en peso de las unidades de
 oxialcoholeno de la cadena de polioxialcoholeno, $-(C_aH_{2a}O)_b$,
 5 esté constituido por unidades de oxietileno, y \underline{b} tiene un
 valor medio tal que el peso molecular medio de la cadena de
 polioxialcoholeno es de aproximadamente 1000 a aproximada-
 mente 6000. Usualmente no más de aproximadamente el 65 por
 ciento en peso de la cadena está constituido por unidades
 10 de oxietileno. El resto de la cadena de polioxialcoholeno
 está formado usualmente por oxipropileno, oxibutileno o una
 combinación de tales unidades, aunque preferiblemente el res-
 to es oxipropileno. Se ha de entender que las unidades de
 oxietileno y de otros oxialcoholenos pueden estar distribui-
 das al azar por toda la cadena de polioxialcoholeno, y que
 15 pueden estar agrupadas en subbloques respectivos.

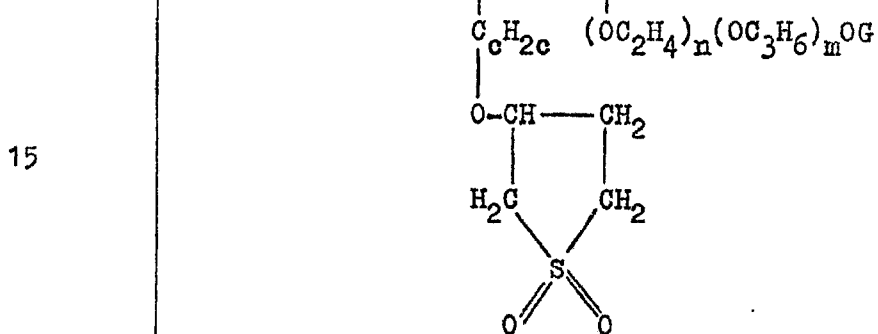
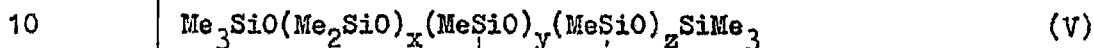
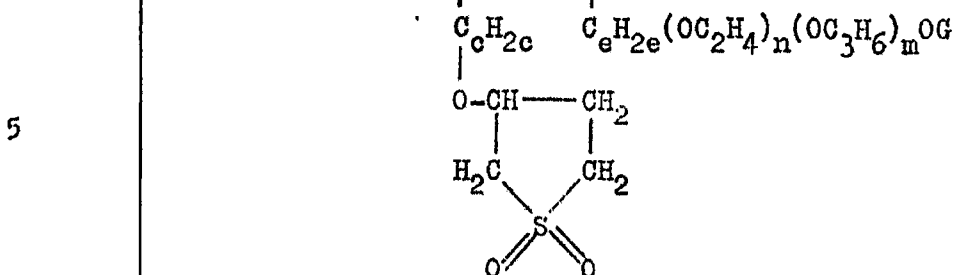
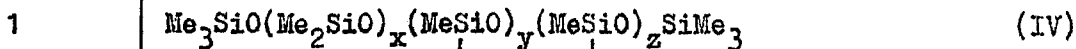
De los copolímeros sustituidos con sulfolaniloxial-
 cohilo aquí descritos, las composiciones que tienen particu-
 lar utilidad como estabilizadores de espuma de uretano deriva-
 da de poliéster-poliol son aquellas dentro del ámbito de las
 20 Fórmulas III a III-D, donde: \underline{x} es cero o un número positivo
 que tiene un valor medio de hasta aproximadamente 20, y que
 es preferiblemente no más de aproximadamente 10; \underline{y} tiene un
 valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, y
 25 preferiblemente no es más de aproximadamente 10; \underline{z} tiene un
 valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, y pre-
 feriblemente no es más de aproximadamente 15; y en el blo-
 que de polioxialcoholeno (E):



1 r es cero o uno, R^O y G son como se han definido antes, y a
tiene un valor de 2 a 4, siempre que al menos el 75 por cien-
to en peso del contenido total de polioxialcoholeno en el
5 copolímero esté constituido por unidades de oxietileno, y
b tiene un valor medio de aproximadamente 3 a aproximadamen-
te 30. Usualmente, el valor medio de b es de aproximadamen-
te 4 a aproximadamente 15, y el valor medio de a es de 2 a
2,25. Las otras unidades de oxialcoholeno con las que el
10 oxietileno puede estar en combinación son unidades oxipro-
pileno $-(C_3H_6O)-$ y oxibutileno $-(C_4H_8O)-$. Preferible-
mente, cuando se usa para estabilizar espuma de uretano de
poliéster, el contenido medio total de poli(oxietileno) de
los polímeros es de aproximadamente 85 a aproximadamente
100 por ciento en peso.

15 En los polímeros aquí descritos, los alcoholos (R)
y los grupos sulfolaniloxialcoholo (Q) están unidos a sili-
cio por enlaces silicio a carbono. Por otra parte, los blo-
ques de polioxialcoholeno (E) de los copolímeros para los
que son específicas las Fórmulas III a III-D pueden estar
20 unidos a silicio por enlaces Si-C o Si-O. Así, los copolí-
meros de polioxialcoholeno modificados con Q, de la invención,
pueden ser: (1) no hidrolizables respecto a los bloques de
polioxialcoholeno (cuando r es uno); o (2) hidrolizables res-
pecto a los bloques de polioxialcoholeno (cuando r es cero).

25 Desde el punto de vista del uso como estabilizado-
res de espuma de uretano a base de poliéter poli-ol, flexible,
producida con un retardador de llama, los copolímeros susti-
tuidos con sulfolaniloxialcoholo preferidos, de la invención
son aquellos que tienen las siguientes composiciones medias
30 respectivas.

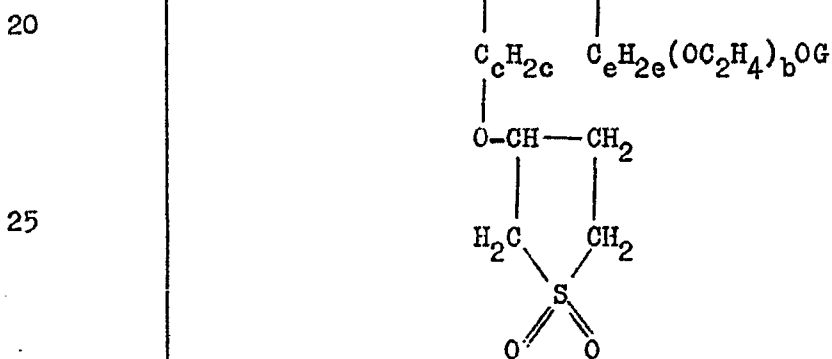
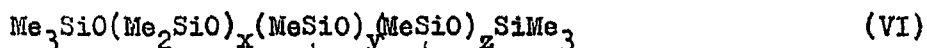


25 donde: Me representa metilo (-CH₃); e es un entero de 2 a 8; x tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200, y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, siendo los valores medios de x, y y z en cualquier composición de polímero dada tales que los contenidos de siloxano y poliéter del polímero estén dentro de los intervalos antes mencionados de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 (siloxano) y de aproximadamente 85 a aproximadamente 50 (poliéter) por ciento en peso; e es un entero

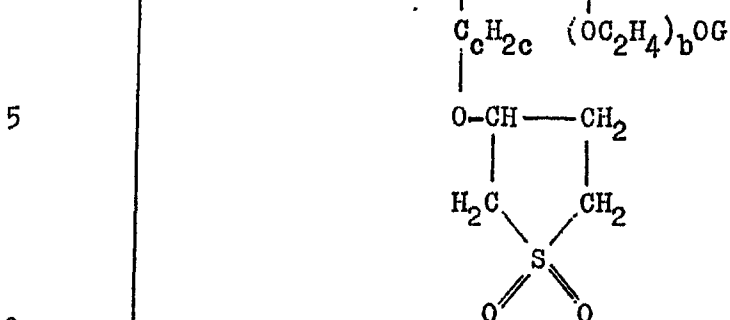
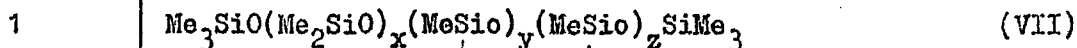
30

1 de 2 a 4; G representa un grupo R^{OO-} , $R^{OO}C(O)-$ ó $R^{OO}NHC(O)-$,
 donde R^{OO} es alcoholo inferior, aralcoholo inferior o fenilo;
 y m y n son números positivos tales que el contenido medio
 5 de oxietileno en la cadena de oxialcoholeno esté comprendido
 entre aproximadamente 20 y aproximadamente 65 por ciento en
 peso, y el peso molecular medio de la cadena sea de aprximi-
 madamente 1000 a aproximadamente 6000. Más preferiblemente,
 en las Fórmulas IV y V, c es tres o cuatro, y los valores
 medios de x , y y z son de aproximadamente 20 a aproxima-
 10 damente 100 (x), de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 (y)
 y de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 (z).

Desde el punto de vista del uso como estabilizado-
 res de espuma de uretano flexible derivada de un poliéster
 polioliol, y producida con un retardador de llama, los copolí-
 15 meros sustituidos con sulfolaniloxialcoholo preferidos de
 la invención son aquellos que tienen las siguientes compo-
 siciones medias respectivas:



30



15 donde: Me representa metilo; \underline{c} es un entero de 2 a 8, y más preferiblemente es de 3 a 4; \underline{e} es un entero de 2 a 4; G es R^{OO} , $\text{R}^{\text{OO}}\text{C}(\text{O})-$ ó $\text{R}^{\text{OO}}\text{NHC}(\text{O})-$, donde $\text{R}^{\text{OO}}-$ es alcoholo inferior, aralcoholo inferior o fenilo; \underline{x} es cero o un número positivo que tiene un valor medio de hasta aproximadamente 20, y usualmente no es más de aproximadamente 10; \underline{y} tiene un valor me-
 20 dio de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, y usualmente no es más de aproximadamente 10; \underline{z} tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, y usualmente no es más de aproximadamente 15; \underline{b} tiene un valor medio de aproximadamen-
 25 te 3 a aproximadamente 30, y usualmente es de aproximadamen- te 4 a aproximadamente 15; y los valores de \underline{x} , \underline{y} , \underline{z} y \underline{b} , en cualquier composición de polímero dada, son tales que los contenidos de siloxano y poliéter estén dentro de los inter-
 30 valos antes mencionados de aproximadamente 15 a aproximada- mente 50 (siloxano) y de aproximadamente 85 a aproximadamen- te 50 (poliéter) por ciento en peso. Cuando hay unidades de dialcohol-siloxi (X) presentes \underline{x} tiene usualmente un valor medio de al menos aproximadamente 0,5, y más usualmente tiene

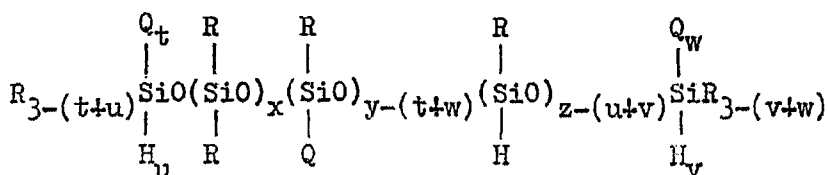
1
5
10
15
20
25
30

un valor medio de al menos aproximadamente uno.

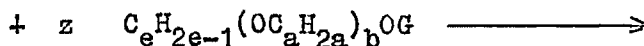
Los hidruros de polialcohilsiloxano sustituidos con sulfolaniloxialcoholo y los copolímeros de polialcohol-siloxano-polioxialcoholeno sustituidos con sulfolaniloxialcoholo, de la presente invención, se proporcionan por cualquiera de un cierto número de diferentes reacciones. Respecto a los copolímeros, el método concreto empleado depende primordialmente de que los respectivos enlaces entre silicio y los bloques de polioxialcoholeno (E) sean Si-C o Si-O.

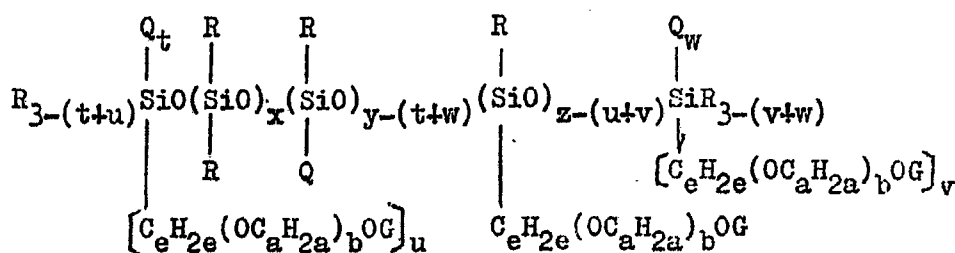
Un método para proporcionar las composiciones de copolímero en las que los bloques de polioxialcoholeno de las unidades Z y/o M' están unidas a silicio por enlaces Si-C comprende la adición catalizada de éteres de polioxialcoholeno monoolefínicos a los hidruros de polialcohilsiloxano sustituidos con Q. Esta reacción de hidrosilación se denomina aquí Método A, y se ilustra por la siguiente ecuación, donde el reaccionamiento Si-H modificado con Q se expresa por la anterior Fórmula II:

Ecuación 1:



Fórmula II





donde, como se ha definido aquí antes: Q es la agrupación monovalente unida a silicio, $-R'-O-$ sulfolanilo, siendo $-R'$ -alcoholeno bivalente de 2 a 8 átomos de carbono; R es alcoholeno; $-(OC_aH_{2a})_bOG$ es una cadena de polioxiálcoholeno rematada con un grupo orgánico; e es un entero que tiene un valor de 2 a 6; t , u , v , w , $t+u$ y $v+w$ tienen valores respectivos de cero o uno; $t+w$ y $u+v$ tienen valores respectivos de cero, uno o dos; x es cero o un número positivo que tiene un valor medio de hasta aproximadamente 200; y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100; y z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30.

Preferiblemente, el grupo de bloqueo de extremo, monocolefínico o de alqueno, $-C_eH_{2e-1}$, del reaccionante de poliéter empleado en el Método A, es vinilo, alilo o metililo, siendo especialmente adecuados los reaccionantes bloqueados en el extremo con alilo. Un método para preparar tales reaccionantes de poliéter comprende iniciar una polimerización de óxido de alcoholeno con un alquenol que tenga al menos tres átomos de carbono, tal como alcohol alílico, para proporcionar $HO(C_aH_{2a}O)_bC_eH_{2e-1}$ (donde e tiene un valor de al menos 3), seguida por rematar el grupo hidroxilo terminal con el antes mencionado radical orgánico G-, tal como metilo, fenilo, bencilo, acetilo, metilcarbamilo y grupos de re-

1 mate similares. Otros detalles referentes al método de pre-
paración de tales reaccionantes de poliéter son como se des-
criben, por ejemplo, en las memorias de las patentes britá-
nicas 1.220.471 y 1.220.472. Alternativamente, los reaccio-
5 nantes de poliéter se pueden preparar iniciando la polime-
rización de óxido de alcohileno con un alcohol tal como me-
tanol o butanol, un alcohol aralcohílico tal como alcohol
bencílico, un fenol tal como el propio fenol y similares,
seguida por rematar el grupo hidroxilo terminal del produc-
to de reacción con el grupo monoolefínico tal como vinilo,
10 alilo, metililo y similares. De estos reaccionantes de polié-
ter con insaturación monoolefínica, son especialmente adecua-
dos los éteres de polioxialcohileno iniciados con alcohol
alílico. Cuando los reaccionantes de poliéter comprenden una
combinación de diferentes unidades de oxialcohileno, las di-
15 versas unidades de oxialcohileno pueden estar distribuidas
al azar por toda la cadena, tal como cuando se polimeriza
una mezcla de óxidos de alcohileno, o pueden estar dispues-
tas como subbloques, tal como cuando los respectivos óxidos
de alcohileno se polimerizan en secuencia.

20 Los polímeros de la presente invención en los que
los bloques de polioxialcohileno (E) están unidos a silicio
por un enlace Si-O-C se proporcionan por condensación cata-
lizada de hidrógeno unido a silicio de los fluídos de hidru-
ro de polialcohilsiloxano sustituidos con Q, con hidrógeno
25 del grupo -OH de reaccionantes de poliéter terminados en hi-
droxilo. Este método se denomina aquí Método B, y se ilustra
por la reacción de la siguiente ecuación 2, donde dicho reac-
cionante de hidruro también tiene la composición media ex-
presada por la Fórmula II que se muestra en la anterior ecua-
30

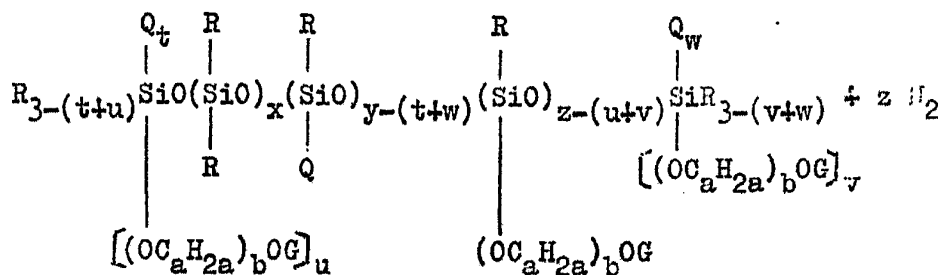
1

ción 1.

Ecuación 2:

Reaccionante Si-H de Fórmula II + z HO-(C_aH_{2a}O)_bG

5



10

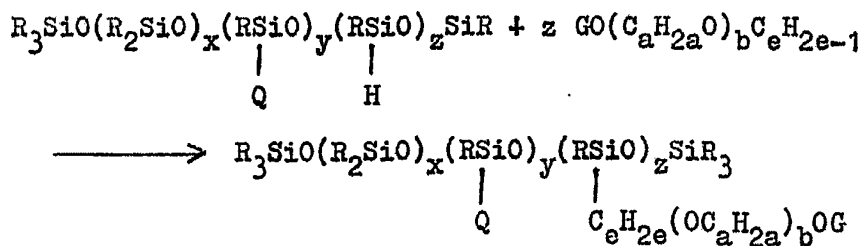
donde: Q, R, -(OC_aH_{2a})_bOG, t a z, t+u, v+w, t+w y u+v tienen el significado anterior, tal como se resume con referencia específica a la ecuación 1.

15

Por las ecuaciones 1 y 2 es evidente que cuando t, u, v y w son cero, los reaccionantes Si-H modificados con Q y los copolímeros producto están bloqueados en el extremo por unidades M $[(R)_3SiO_{1/2}]$, y son del tipo abarcado por las Fórmulas II-A y III-A, respectivamente, como se ilustra por las siguientes ecuaciones 1a y 2a:

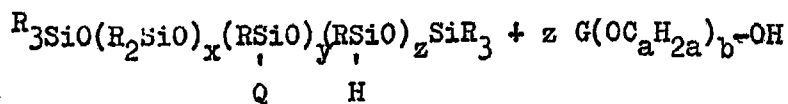
20

Ecuación 1a:



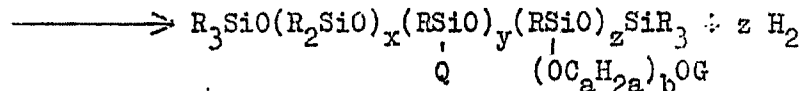
25

Ecuación 2a:



30

1



donde R, Q, G, x, y, z, a y b son como se han definido antes.

5

10

15

20

También es evidente por las ecuaciones 1 y 2 que: (1) cuando t y w son ambos uno, y por tanto u y v son cero, las unidades de bloqueo de extremos son $M'' \left[(Q)(R)_2SiO_{1/2} \right]$ y los hidruros y copolímeros producidos son del tipo abarcado por las Fórmulas II-B y III-B respectivamente; (2) cuando t y w son ambos cero, y u y v son ambos uno, las unidades de bloqueo de extremos son $M^0 \left[(H)(R)_2SiO_{1/2} \right]$ ó $M' \left[(E)(R)_2SiO_{1/2} \right]$ y los hidruros y copolímeros están dentro del ámbito de las Fórmulas II-C y III-C respectivamente; (3) cuando t y v son ambos uno, y por tanto u y w son cero, las unidades monofuncionales de bloqueo de extremos son diferentes (M^0 y M'' en los hidruros y M' y M'' en los copolímeros), como se muestra por las Fórmulas II-D y III-D respectivamente; y (4) cuando la suma t+u+v+w es uno, los polímeros también tienen diferentes unidades de bloqueo de extremos, es decir, una combinación de M y M^0 ó M'' en los hidruros, y una combinación de M y M' o M'' en los copolímeros.

25

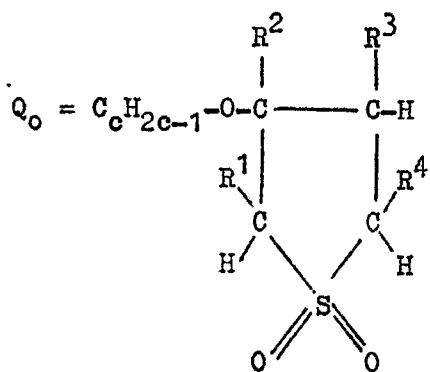
30

Se ha de entender que la composición de la cadena de polioxialcoholeno, $-(OC_aH_{2a})_b-$, del reaccionante de poliéter concreto, bloqueado en el extremo con alquenilo o terminado en hidroxilo, empleado en las reacciones de las ecuaciones 1 y 2 (así como en las reacciones de las otras ecuaciones discutidas más adelante) está regida por la aplicación de uso final deseada para los productos de copolímero modificado con sulfolaniloxialcoholo. Así, cuando el producto se ha de emplear para estabilizar espuma de uretano a base de po-

1 liéter polioliol, la cadena de polioxialcoholeno de los reac-
 cionantes de poliéter está constituida, por término medio
 por aproximadamente 20 a aproximadamente 75, y preferible-
5 mente de aproximadamente 20 a aproximadamente 65, por cien-
 to en peso de unidades de oxietileno, $-(OC_2H_4)-$, siendo las
 unidades oxialcoholeno restantes oxipropileno y/u oxibutile-
 no, proporcionando así copolímeros modificados con sulfolani-
 loxialcoholo en los que los bloques de polioxialcoholeno (E)
10 tienen un contenido de oxietileno correspondiente. Análoga-
 mente, al aplicar las respectivas reacciones de hidrosilación
 y condensación de las ecuaciones 1 y 2 a la formación de co-
 polímeros modificados con sulfolaniloxialcoholo, destinados
 a uso como estabilizadores de espuma a base de poliéster poli-
 lioliol, el contenido de polioxialcoholeno de los respectivos
15 reaccionantes de poliéter bloqueados en el extremo con alque-
 nilo y terminados en hidroxilo está constituido, por término
 medio, por al menos 75, y preferiblemente al menos 95, por
 ciento en peso de oxietileno, siendo las unidades de oxialco-
 hilenno restantes oxietileno (que se prefiera), oxipropileno y/u
20 oxibutileno.

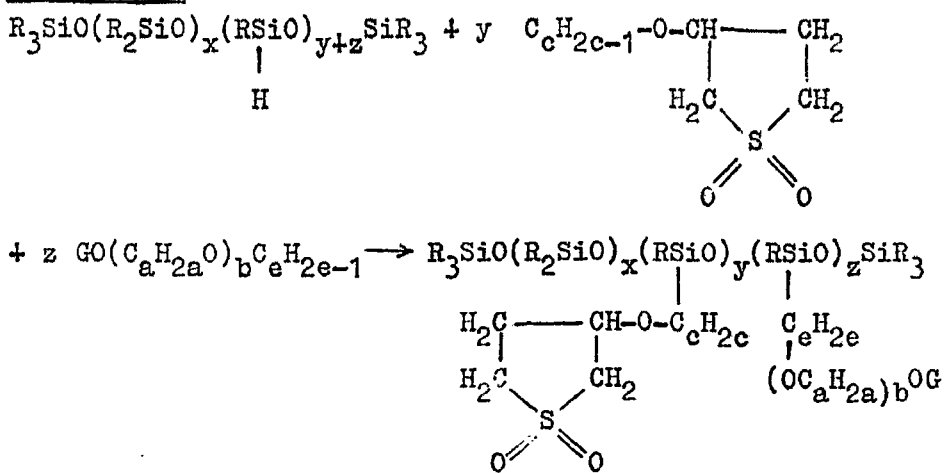
 Un tercer método para preparar los copolímeros de sul-
 folaniloxialcoholo de la presente invención comprende la reac-
 ción global de: (a) hidruros de polialcoholosiloxano sin mo-
 dificar equilibrados; (b) los respectivos reaccionantes de
25 poliéter bloqueados en el extremo con alquenilo o terminados
 en hidroxilo, que se muestran en las ecuaciones 1 y 2; y
 (c) éteres de alquenil-sulfolanilo como fuente de Q. Dichos
 éteres se designan aquí colectivamente por el símbolo Q_0 , y
 tienen la fórmula:

30



1
5
10
15
20
donde, como se ha definido respecto a Q, c es un entero que tie-
ne un valor de dos a ocho, y R¹, R², R³ y R⁴ son, indepen-
dientemente, hidrógeno o alcoholo que tiene de uno a cuatro
átomos de carbono. Según una realización de este método, de-
nominado aquí Método C, los copolímeros de la invención en
los que los enlaces entre silicio y los bloques de polioxial-
cohileno son Si-C se proporcionan por hidrosilación concu-
rrente del poliéter bloqueado en el extremo con alqueno, y reaccionantes de éter sulfolanílico insa-
turado (Q₀). Esta realización se ilustra por la siguiente
ecuación 3:

Ecuación 3:

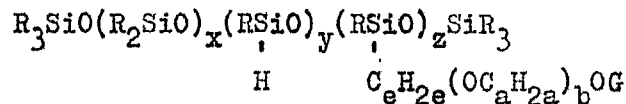


25

30

1 Se ha de entender que la reacción de la ecuación 3 se puede
efectuar también hidrosilando primero z moles del reaccio-
nante de poliéter, para proporcionar un compuesto interme-
dio que tiene la composición media:

5



10

que luego se hace reaccionar con y moles del reaccionante
de éter sulfolanílico insaturado, para proporcionar el pro-
ducto que se muestra en la ecuación 3.

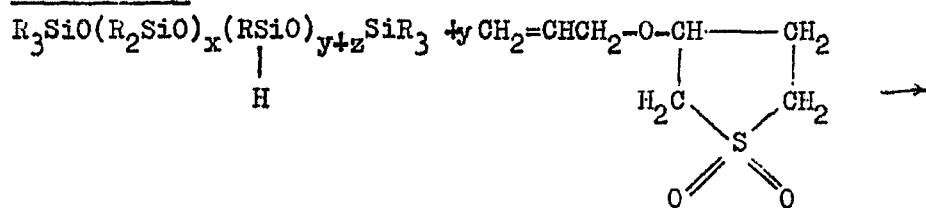
15

Según otra realización del Método C, el fluido de
hidruro de polialcohilsiloxano equilibrado que se muestra
en la ecuación 3 se hace reaccionar inicialmente con y
moles del reaccionante de éter sulfolanílico insaturado, se-
guido por reacción del hidruro de polialcohilsiloxano modi-
ficado con sulfolaniloxialcoholo intermedio con z moles de
cualquiera del reaccionante de poliéter monoolefinicamente
insaturado, que se muestra en la ecuación 1, o el reaccio-
nante de poliéter terminado en hidroxilo que se muestra en
la ecuación 2. Esta secuencia de reacciones se muestra por
las ecuaciones 3a-3c, donde el reaccionante de éter alqueni-
sulfolanílico está ilustrado como 3-aliloxisulfolano:

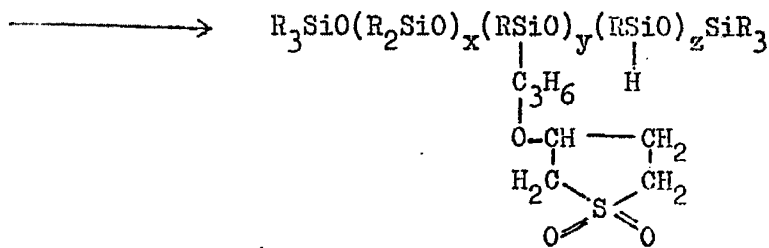
20

Ecuación 3a:

25



30

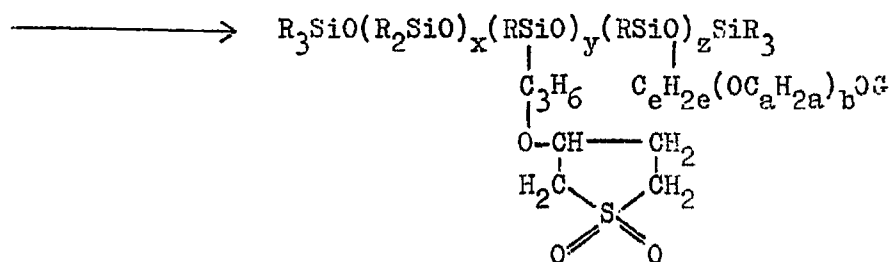


1

Ecuación 3b:

Producto de la Ecuación 3a + z GO(C_aH_{2a}O)_bC_eH_{2e-1}

5

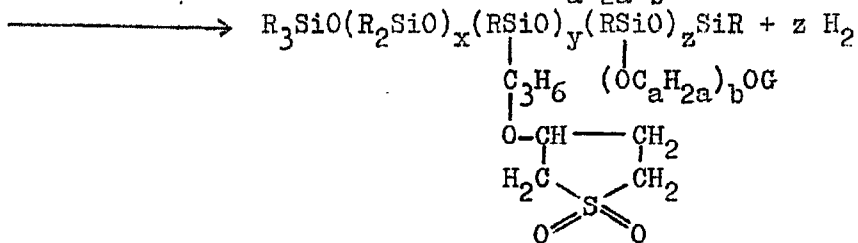


10

Ecuación 3c:

Producto de la Ecuación 3a + z G(OC_aH_{2a})_b-OH

15



20

donde R, G, a, b, e, x, y y z son como se han definido antes. Cuando R es metilo, y el reaccionante de poliéter de la ecuación 3b es GO(C₃H₆O)_m(C₂H₄O)_nCH₂CH=CH₂ o GO(C₂H₄O)_bCH₂CH=CH₂, los respectivos productos polímeros tienen las composiciones medias que se muestran antes por las Fórmulas IV y VI, donde cada uno de c y e es tres. Análogamente, cuando R es metilo y el reaccionante de poliéter de la ecuación 3c es GO(C₃H₆O)_m(C₂H₄O)_n-H o GO(C₂H₄O)_b-H, los respectivos productos polímeros tienen las composiciones medias que se muestran antes por las Fórmulas V y VII, donde c tiene un valor de tres.

25

30

1 Las reacciones de hidrosilación ilustradas por las
ecuaciones 1, 1a, 3, 3a y 3b, que comprenden globalmente la
adición de Si-H a los respectivos grupos alquénilo de los
reaccionantes de poliéter y sulfolano, se efectúan en presen-
5 cia de un catalizador de platino. Es particularmente eficaz
el platino en forma de ácido cloroplatínico disuelto, si se
desea, en un disolvente tal como tetrahidrofurano, etanol,
butanol, 1,2-dimetoxietano o disolventes mixtos tales como
etanol/1,2-dimetoxietano. Sin embargo, se ha de entender que
10 también se pueden usar otros derivados de platino conocidos
en la técnica como catalizadores de hidrosilación. Por ejem-
plo, también son adecuados como activadores de la reacción
de hidrosilación los catalizadores de platino preparados por
reacción de ácido cloroplatínico y un alcohol tal como octa-
15 nol, como se describe en la patente de los EE.UU. nº 3.220.972.
El platino está presente en una cantidad catalítica, tal co-
mo, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 400
partes en peso por millón (p.p.m.) de partes del peso combi-
nado de los reaccionantes que contienen silicio y orgánicos.
20 La concentración más usual de platino es no más de aproxima-
damente 200 p.p.m.. Las temperaturas de reacción adecuadas
están comprendidas entre aproximadamente la temperatura am-
biente (20°C) y aproximadamente 200°C, y son más usualmente
de aproximadamente 60°C a aproximadamente 160°C.

25 Las reacciones de condensación ilustradas por las ecua-
ciones 2, 2a y 3c, que comprenden globalmente la reacción de
hidrógeno silánico (Si-H) e hidrógeno de los grupos OH del
reaccionante de poliéter terminado en hidroxilo, son activa-
das por una variedad de catalizadores, tales como derivados
30 orgánicos de estaño, platino y otros metales de transición.

1 Son especialmente adecuados los derivados orgánicos de estaño tales como carboxilatos de estaño, que están típicamente ilustrados por el octoato estannoso, oleato estannoso, laurato estannoso y dilaurato de dibutil-estaño. Estos catalizadores se emplean en cantidades de aproximadamente 0.1 a 5, y usualmente no más de aproximadamente 2 por ciento en peso, basado en el peso total de los reaccionantes. Las reacciones de condensación de Si-H/HO-C se efectúan a temperaturas de aproximadamente 60°C a aproximadamente 150°C, y más usualmente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C.

5 Las diversas reacciones de las ecuaciones 1 a 3c se efectúan empleando los respectivos reaccionantes orgánicos (es decir, el poliéter y el éter alquénil-sulfolanílico) en cantidades al menos suficientes para reaccionar con una proporción predeterminada del hidrógeno unido a silicio del reaccionante Si-H. Desde el punto de vista de una reacción más eficaz y más completa del hidrógeno silánico, los reaccionantes orgánicos se emplean usualmente en exceso de los requisitos estequiométricos. En las reacciones en que los grupos Si-H se han de hacer reaccionar completamente con solo uno de los reaccionantes orgánicos, para formar el polímero final deseado, tal como las reacciones ilustradas por las ecuaciones 1, 1a, 2, 2a, 3b y 3c, el reaccionante orgánico se puede emplear en cantidades de hasta un exceso de 100 o más por ciento en moles. Cuando el reaccionante Si-H se ha hecho reaccionar de forma parcial inicialmente con uno de los reaccionantes orgánicos, como se muestra por la ecuación 3a, o se hace reaccionar con los reaccionantes orgánicos concurrentemente, como se muestra en la ecuación 3, los respecti-

1 vos reaccionantes orgánicos se emplean en una cantidad al
menos suficiente para satisfacer sustancialmente los requi-
sitos estequiométricos predeterminados de la reacción desea-
da, hasta aproximadamente 60 por ciento en moles en exceso
5 de la estequiometría deseada. En tal operación no se requiere
usualmente más de aproximadamente un exceso del 40 por cien-
to en moles de cada reaccionante para obtener una reacción
sustancialmente completa del hidrógeno silánico.

10 Las reacciones de hidrosilación y condensación se
pueden efectuar en ausencia o presencia de un disolvente. Son
disolventes ilustrativos cualquiera de los siguientes, emplea-
dos individualmente o en combinación uno con otro: los hidro-
carburos aromáticos normalmente líquidos tales como benceno,
tolueno y xileno; alcoholes tales como n-propanol e isopro-
panol; éteres; éter-alcoholes y otros de tales disolventes
15 no polares o polares. Una vez completadas las respectivas
reacciones de hidrosilación y condensación, el exceso de
reaccionante y cualquier disolvente orgánico empleado en la
preparación de polímero se puede eliminar por técnicas de se-
paración usuales, para obtener el producto final que compren-
20 de las composiciones de polímero de la invención. Sin embargo,
se ha de entender que alguna porción o todo el disolvente y
exceso de reaccionantes, incluyendo subproductos de los mis-
mos y el reaccionante de poliéter, pueden permanecer en el
producto, y que tales composiciones de polímero diluidas es-
tan dentro del ámbito y se pueden usar según las enseñanzas
de la presente invención. En las reacciones de hidrosilación,
la eliminación o neutralización del catalizador de platino
es usualmente deseable para una estabilidad del producto a
25 largo plazo. La neutralización se efectúa fácilmente añadien-

1 do bicarbonato sódico a la mezcla de reacción, seguido por
filtración de la suspensión resultante para eliminar el agente
de neutralización y los residuos de platino.

5 Los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con
sulfolaniloxialcoholo, de la invención, se preparan a su vez
por cualquiera de un cierto número de diferentes tipos de
reacciones. Globalmente, los métodos empleados para propor-
cionar tales composiciones de Si-H modificados con Q compren-
den el uso de diversas combinaciones de los reaccionantes
10 precursores descritos a continuación como fuente de las uni-
dades siloxi y Q indicadas.

(a) Hexaalcohildisiloxanos, $R_3SiOSiR_3$, cuando las
unidades de bloqueo de extremos son $R_3SiO_{1/2}$, es decir, cuan-
do \underline{t} , \underline{u} , \underline{v} y \underline{w} de la Fórmula II son cero, como se muestra
15 específicamente en la Fórmula II-A.

(b) Di[sulfolaniloxialcohol] tetraalcohildisiloxa-
nos, $(Q)(R)_2SiOSi(R)_2(Q)$, es decir, cuando \underline{t} y \underline{w} de la Fór-
mula II son ambos uno, como se muestra específicamente en la
Fórmula II-B. Tales reaccionantes se preparan, a su vez, por
20 hidrólisis de $(Q)(R)_2SiX^O$, donde X^O es cloro o bromo, emplean-
do aproximadamente un mol de agua por cada dos moles de ha-
luro.

(c) Dihidrogenotetraalcohildisiloxanos, $(H)(R)_2SiOSi$
 $(R)_2(H)$, cuando las unidades de bloqueo de extremos son $(H)(R)_2$
25 $SiO_{1/2}$, es decir, cuando \underline{u} y \underline{v} de la Fórmula II son ambos uno,
como se muestra específicamente en la Fórmula II-C.

(d) Polímeros de dialcohilsiloxano cíclicos, $[R_2SiO]_h$,
donde \underline{h} tiene usualmente un valor medio de aproximadamente
3 a aproximadamente 6, como fuente de las unidades de dial-
cohilsiloxi difuncionales $(X)_2R_2SiO_{2/2}$, cuando tales unida-
30

1 des X se han de incorporar, es decir, cuando la x de las
Fórmulas II a II-D es un número positivo.

5 (e) Polímeros de dialcohilsiloxano bloqueados en el
extremo con trialcoholo, $R_3SiO(R_2SiO)_rSiR_3$, donde r tiene un
valor medio de al menos dos, y usualmente no es más de apro-
ximadamente 10, como fuente de las unidades de bloqueo de ex-
tremos, $R_3SiO_{1/2}$, y como fuente de las unidades de dialcohol-
siloxi (X), $R_2SiO_{2/2}$, cuando se han de incorporar estas últi-
mas unidades.

10 (f) Polímeros cíclicos de sulfolaniloxialcohol-al-
coholilsiloxano como fuente de las unidades Y, $(Q)(R)SiO_{2/2}$.
Estos polímeros se forman por hidrólisis de sulfolaniloxial-
coholil-diclorosilanos, $(Q)Si(R)Cl_2$, seguidos por des-
hidratación-ciclación, catalizada por base, del hidrolizado
15 para formar cíclicos que tienen la fórmula $\triangleleft(Q)Si(R)O\right\rangle_w$,
siendo el valor medio de w igual a 3 o más.

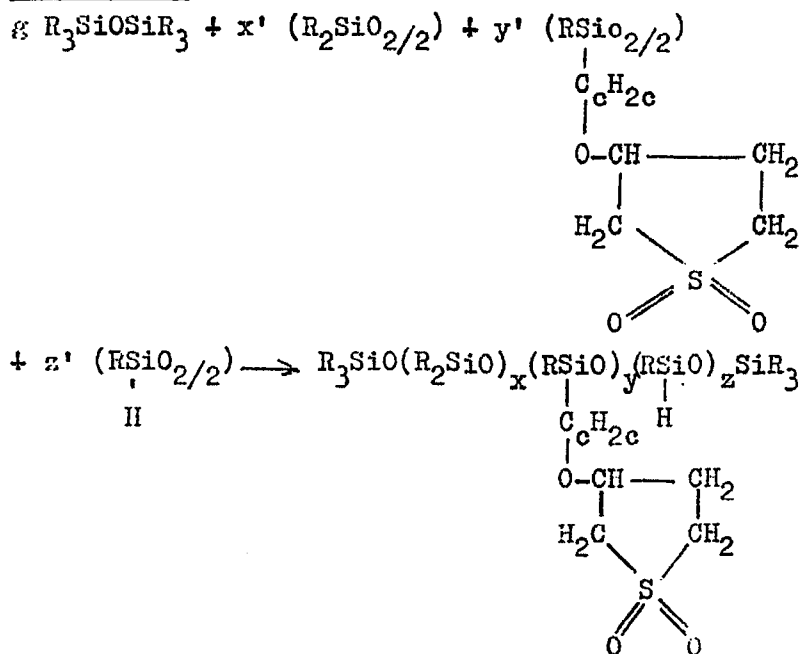
20 (g) Sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxa-
xanos, $\triangleleft(Q)(R)SiO\right\rangle \triangleleft(R)_2SiO\right\rangle_3$, como fuente de ambas unidades
X e Y. Tales cíclicos, a su vez, se proporcionan por reacción
de hidrosilación, catalizada con platino, entre hidrogenohep-
taalcoholciclotetrasiloxanos, $\triangleleft(H)(R)SiO\right\rangle \triangleleft(R)_2SiO\right\rangle_3$, y los
éteres alquénil sulfolanílicos (Q_0) antes descritos. Dichos
sulfolaniloxialcoholheptaalcoholciclotetrasiloxanos están
descritos en la solicitud de patente española 449.304.

25 (h) Fluidos de hidruro de alcoholilsiloxano polímero
que tienen un contenido de Si-H suficiente para proporcionar
de aproximadamente 200 a aproximadamente 372 centímetros cú-
bicos de hidrógeno por gramo, como fuente de las unidades Z^O ,
30 $RSiO_{2/2}$
H

1 (i) Los éteres alquencil-sulfolanílicos (Q_o) antes descritos, como fuente de Q.

5 Con referencia específica a hidruros de polialcohol siloxano modificados con Q, abarcados por la Fórmula II-A, un método para la preparación de los mismos comprende equilibrar diversas combinaciones de reaccionantes (a) y (d)-(ii). Es ilustrativa la reacción de la ecuación 4 que se muestra a continuación, que comprende equilibrar reaccionantes (a), 10 (d), (f) y (h). Para mayor conveniencia, los reaccionantes polímeros (d), (f) y (h) se muestran en la ecuación 4 simplemente como las unidades siloxi que proporcionan al producto de reacción equilibrado, y los grupos R¹ a R⁴ del núcleo de sulfolanilo de Q se muestran como hidrógeno.

Ecuación 4:

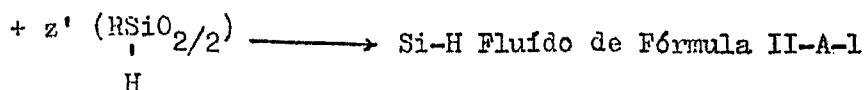
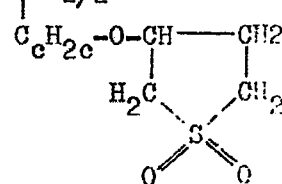
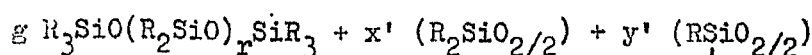


1 En la anterior ecuación 4 y otras ecuaciones siguientes, g
representa el número real de moles del reaccionante indica-
do, y x' , y' y z' representan el número real de moles (o
5 equivalentes molares) de las unidades monómeras indicadas
proporcionado por la fuente polímera de tales unidades. Por
tanto, se ha de entender que g , y' y z' y x' cuando hay uni-
dades X presentes, pueden ser cualesquiera números positivos,
dependiendo de la escala a que se efectúen las reacciones,
con tal de que cuando se normaliza en base a $g = 1$ (o dos
10 moles de unidades monofuncionales) el valor medio de la pro-
porción molar $x':y':z'$ esté comprendido dentro del intervalo
de aproximadamente 0-200:2-100:2-30 respectivamente, propor-
cionando así fluidos Si-H modificados con Q en los que la
proporción $x:y:z$ tiene un valor medio correspondiente de apro-
15 ximadamente 0-200:2-100:2-30, como se ha definido antes.

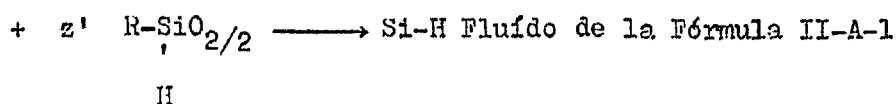
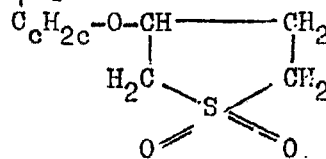
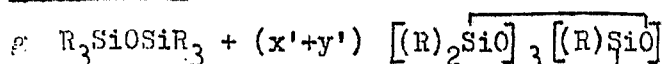
Se ha de entender que para proporcionar los hidruros
de polialcoholesiloxano modificados con sulfolaniloxialcoholo,
abarcados por la Fórmula II-A-1, en los que no hay unidades
X presentes (es decir, cuando x es cero), la reacción de la
20 ecuación 4 se efectúa en ausencia de reaccionante (d), mien-
tras que cuando x es un número positivo se emplea reacciona-
nte (d). Además de la reacción de la ecuación 4, los fluidos
Si-H abarcados por la Fórmula II-A-1, donde x es un número po-
sitivo, se pueden preparar también equilibrando los reaccio-
25 nantes (e), (d), (f) y (h) como se ilustra por la ecuación
5 siguiente, o equilibrando los reaccionantes (a), (e) y (h)
como se ilustra por la ecuación 6.

30

Ecuación 5:



Ecuación 6:

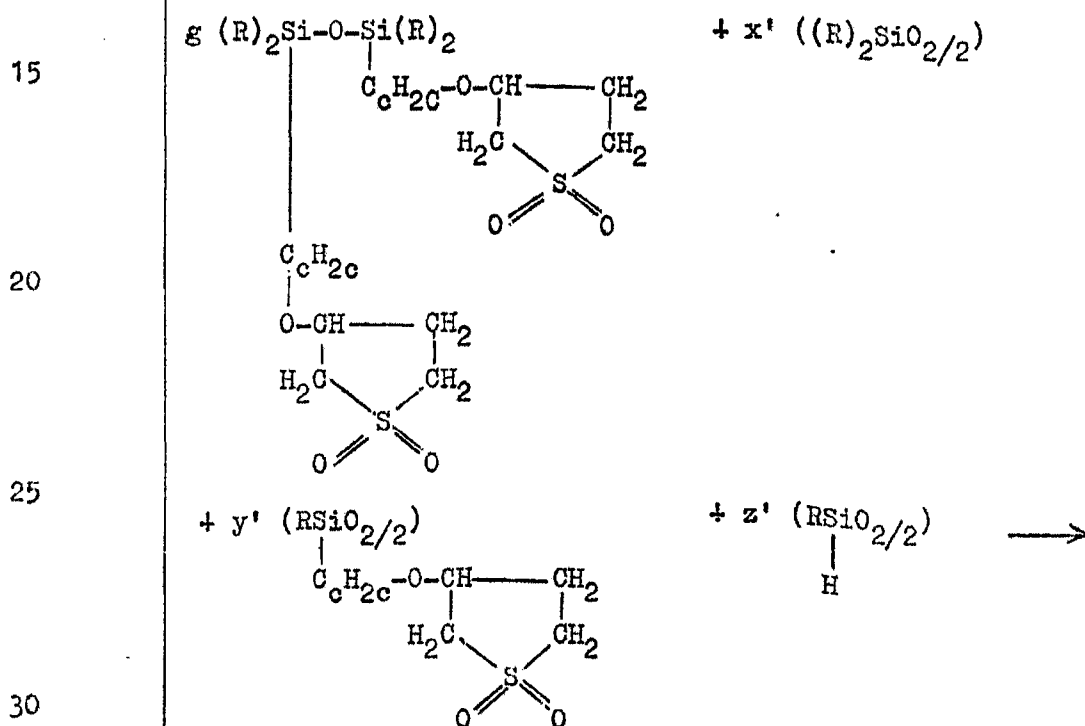


En los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con sulfolaniloxialcoholo producidos por la reacción de la ecuación 5, el número medio de unidades $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, es decir, el valor de \underline{x} , corresponde al valor de $\overline{[x' + (g \times r)]}$ normalizado en base a $G=1$. En los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con sulfolaniloxialcoholo producidos por la reacción de la ecuación 6, la proporción $\underline{x:y}$ será desde luego 3:1, correspondiente a la proporción entre unidades X e Y presentes en el reactante (g). La proporción $\underline{x:y}$ en el producto equilibrado se puede ajustar por encima o por debajo de 3:1, como se desee,

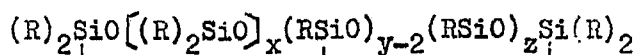
1 efectuando la reacción de la ecuación 6 en presencia de reac-
 cionante (d) como fuente adicional de unidades X, aumentando
 así la proporción por encima de tres, o empleando una propor-
 ción apropiada de reaccionante (f) como fuente adicional de
 5 unidades Y, disminuyendo así la proporción a menos de tres.

Los hidruros de polialcoholesiloxano modificados con
 Q abarcados por la Fórmula II-B se preparan efectuando las
 reacciones de equilibración de las ecuaciones 4-6, en presen-
 cia de reaccionante (b) en vez de los reaccionantes (a) y/o
 10 (e), como se ilustra por la siguiente modificación de la
 ecuación 4:

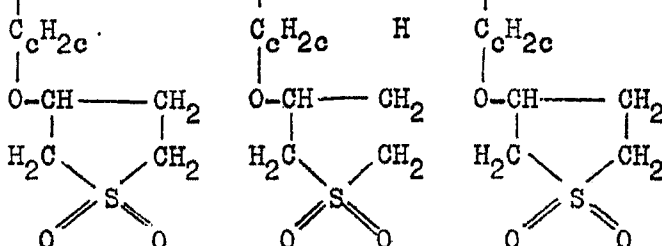
Ecuación 7:



1



5



10

Cuando la y de la Fórmula II-B-1 es dos, es evidente que los grupos sulfolaniloxialcoholo están presentes exclusivamente en las unidades monofuncionales de bloqueo de extremos (M^{''}), y que tales composiciones se proporcionan efectuando la reacción de la ecuación 7 en ausencia de la fuente cíclica de unidades Y , es decir, en ausencia del reaccionante (f). Se ha de entender que los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con sulfolaniloxialcoholo que tienen la Fórmula II-B-1 también se pueden preparar efectuando la reacción de la ecuación 7 en presencia de reaccionante (g) como fuente parcial o única de unidades Y , es decir, además o en vez del reaccionante (f) que se muestra en la ecuación 7.

15

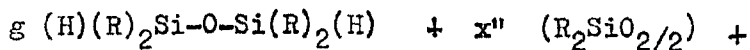
20

Los hidruros de polialcohilsiloxano modificados con Q abarcados por la Fórmula II-C se preparan efectuando las reacciones de equilibración de las ecuaciones 4 a 6 en presencia de reaccionante (c), en vez de los reaccionantes (a) y/o (e). Por ejemplo, la modificación de la ecuación 6 en este sentido se ilustra por la ecuación 8 siguiente, en la que también se muestra el reaccionante (d) como fuente adicional de las unidades de dialcohilsiloxi (X).

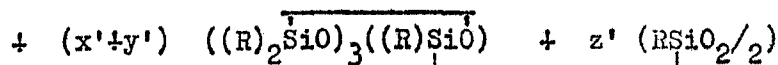
25

Ecuación 8:

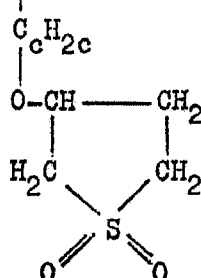
30



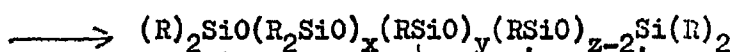
1



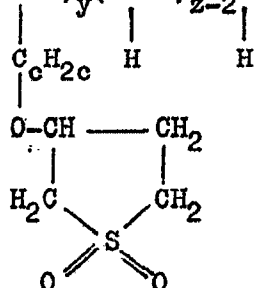
5



10



15



20

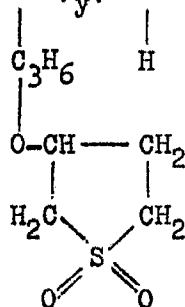
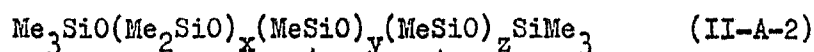
Respecto a la ecuación 8, la proporción relativa media de unidades de dialcohilsiloxi (X) totales por dos moles de las unidades monofuncionales (M^0) presentes en el producto corresponde al valor de $(x'' + 3x')$, normalizado a una mol de reactivo (c), es decir, normalizado a $g = 1$. Cuando z en la Fórmula II-C-1 es dos, es evidente que el hidrógeno unido a silicio está presente exclusivamente en las unidades monofuncionales de bloqueo de extremos (M^0), y que tales composiciones se proporcionan efectuando la reacción de la ecuación 8 en ausencia de reactivo (h).

25

30

Cuando los grupos R de cada uno de los reactivos que se muestran en las ecuaciones 4 a 8 son metilo (Me), y c tiene en cada caso un valor de tres, los hidruros modificados

1 con Q que tienen las Fórmulas II-A-1, II-B-1 y II-C-1 son
 los correspondientes hidruros polimetilsiloxano sustituido
 con 3-(sulfolan-3-3-iloxi)propilo. Por ejemplo, cuando R en
 5 cada uno de los reaccionantes de las anteriores ecuaciones
 4 a 6 es metilo, y \underline{c} es tres, el producto equilibrado tiene
 la composición media:



15 donde \underline{x} , \underline{y} y \underline{z} son como se han definido antes aquí.

Los valores medios de \underline{x} , \underline{y} y \underline{z} en cualquier hidruro
 dado de polialcohilsiloxano modificado con Q, de la invención
 20 están predeterminados por las proporciones relativas de reac-
 cionantes empleadas en su preparación. Cuando las composicio-
 nes de Si-H modificadas con Q de la presente invención se han
 de emplear en la preparación de los correspondientes copolí-
 25 meros de polioxialcoholeno de las mismas, tal como por las
 reacciones de las anteriores ecuaciones 1 y 2, las reaccio-
 nes de equilibración de las ecuaciones 4 a 8 se efectúan em-
 pleando proporciones relativas de reaccionantes al menos su-
 ficientes para obtener un producto equilibrado en el que los
 30 valores de \underline{x} , \underline{y} y \underline{z} correspondan sustancialmente a los valo-
 res deseados en el copolímero producto. Así, cuando los hi-

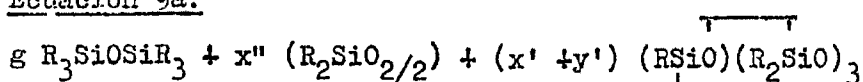
1 druros se han de utilizar para proporcionar copolímeros pa-
ra aplicación de uso final como estabilizadores de espuma
de poliuretano flexible a base de poliéster, las proporcio-
5 nes relativas de los monómeros empleados en las reacciones
de equilibración de las ecuaciones 4 a 8 se ajustan de ma-
nera que los valores medios de \underline{x} , \underline{y} y \underline{z} en el producto equi-
librado sean: de aproximadamente 10 a aproximadamente 200
(\underline{x}), de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 (\underline{y}), y de
aproximadamente 2 a aproximadamente 30 (\underline{z}). Análogamente,
10 en el uso para proporcionar copolímeros de la invención
destinados a estabilizadores de espuma para espuma de ure-
tano flexible a base de poliéster, las proporciones relati-
vas de monómeros se ajustan de manera que los valores medios
de \underline{x} , \underline{y} y \underline{z} en el producto equilibrado sean: cero o un nú-
15 mero positivo hasta aproximadamente 20 (\underline{x}), de aproxima-
damente 2 a aproximadamente 20 (\underline{y}), y de aproximadamente 2 a
aproximadamente 30 (\underline{z}).

Para proporcionar los fluidos de Si-H modificados
con Q por las reacciones en una etapa de las ecuaciones 4 a
20 8 no son adecuadas las condiciones de reacción de equili-
bración normal, catalizada con base, debido a la sensibili-
dad de los grupos Si-H a las bases. Por tanto, las reaccio-
nes de equilibración de las ecuaciones 4 a 8 están promovi-
das por catalizadores ácidos. Son catalizadores adecuados
25 para este fin el ácido trifluorometilsulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) y
el ácido sulfúrico concentrado (93-98 por ciento en peso).
El ácido se emplea en cantidad eficaz como catalizador, tal
como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente cuatro por
ciento en peso, basado en el peso total de los reaccionantes.
30 Las reacciones de equilibración catalizadas con ácido se efectúan

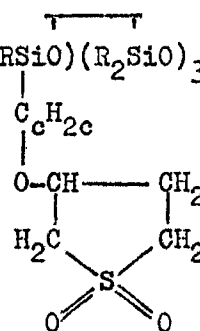
1 túan usualmente con enérgica agitación mecánica, a tempera-
 5 turas comprendidas entre aproximadamente 20°C y aproxima-
 10 damente 120°C, al menos hasta que la mezcla de reacción se ha-
 ga homogénea. Si se efectúa la reacción a temperaturas de
 15 aproximadamente 20 a aproximadamente 50°C se obtiene general-
 mente una velocidad satisfactoria de reacción. Una vez com-
 pletada la reacción, el producto de reacción se neutraliza
 con una base tal como bicarbonato sódico, y se filtra, aña-
 diendo a veces un hidrocarburo líquido tal como xileno o
 20 tolueno, o un coadyuvante de filtración, para facilitar la
 filtración. Cuando se usa un diluyente, se separa convenientemente del producto de reacción por evaporación bajo vacío con
 rotación.

15 Además de las reacciones en una etapa de las ecuaciones 4 a 8, los hidruros de sulfolaniloxialcohol-poliálco-
 hilsiloxano abarcados por la Fórmula general II se pueden
 preparar también por etapas. Por ejemplo, los hidruros que
 tienen la Fórmula II-A-1 se pueden preparar por la siguiente
 secuencia de reacciones:

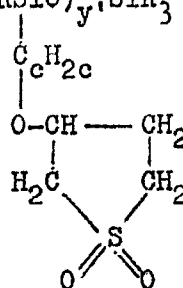
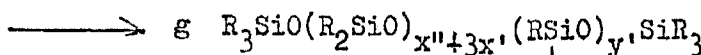
20 Ecuación 9a:

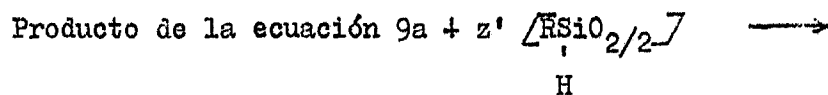


25



30



1 Ecuación 9b:

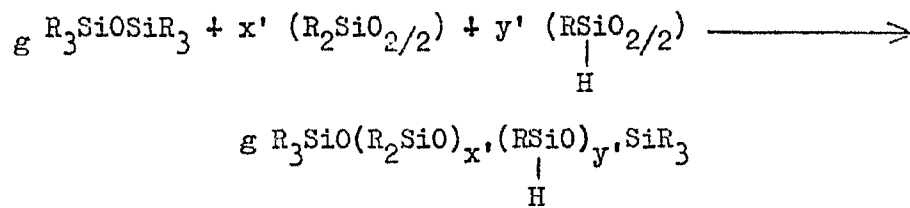
5 Fluido de Si-H de Fórmula II-A-1

En vista del hecho de que el reaccionante de Si-H no se usa en la reacción de la ecuación 9a, se puede efectuar en presencia de los catalizadores usuales alcalinos de equilibración útiles en la preparación de polialcohilsiloxanos sin modificar. Son ilustrativos de tales catalizadores alcalinos: el silanolato potásico, hidróxido de cesio y silanolato de tetrametil-amonio. Tales activadores se emplean usualmente en concentraciones de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 p.p.m., basadas en el peso total de reaccionantes. La temperatura a la que se efectúa la reacción de equilibración catalizada con base, de la ecuación 9a, depende mucho del catalizador empleado. Así, cuando se usa silanolato de tetrametil amonio, las temperaturas de reacción adecuadas son de aproximadamente 75°C a aproximadamente 100°C, de preferencia de aproximadamente 30-90°C. Los otros catalizadores alcalinos requieren usualmente temperaturas mayores, tales como al menos aproximadamente 150°C a aproximadamente 200°C. La reacción adicional del producto de la ecuación 9a para introducir las unidades $\underset{\text{H}}{\text{RSiO}}_{2/2}$, como se muestra en la ecuación 9b, se efectúa en presencia de un catalizador ácido de equilibración, como se describe con referencia específica a las reacciones de las ecuaciones 4 a 8.

Una tercera vía para los hidruros de sulfolaniloxialcohil-polialcohilsiloxano bloqueados en los extremos con

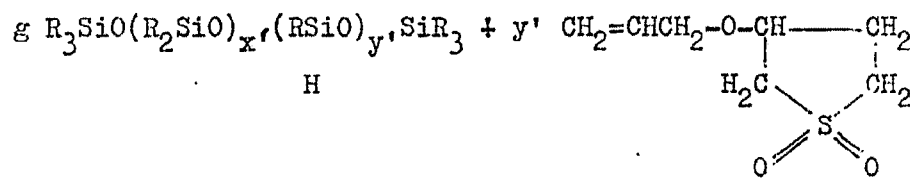
1 trialcohilsiloxi, definidos por la Fórmula II-A-1, compren-
 de el uso de éteres alquencil-sulfolanílicos (Q₀), como se
 ilustra por la siguiente secuencia de reacciones, donde se
 muestra 3-aliloxisulfolano como reaccionante de éter.

5 Ecuación 10a:

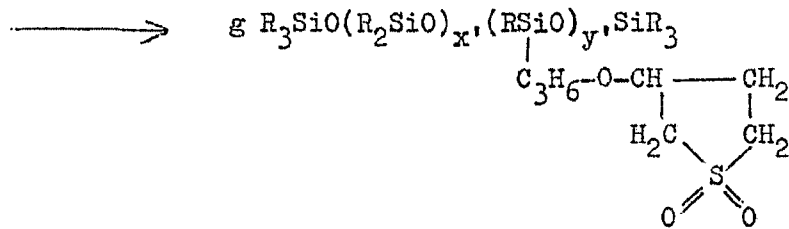


10

Ecuación 10b:

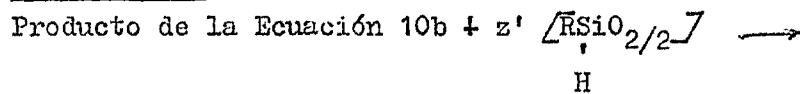


15



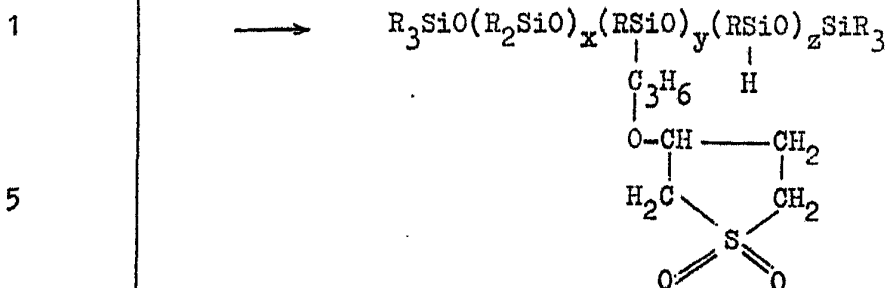
20

Ecuación 10c:



25

30



La reacción de la ecuación 10a se efectúa en presencia de catalizadores ácidos de equilibración tales como ácido trifluorometilsulfónico y ácido sulfúrico, a temperaturas usualmente de 20°C a aproximadamente 50°C. La reacción de la ecuación 10b se cataliza con platino, y se efectúa bajo las condiciones antes descritas con referencia específica a las reacciones de hidrosilación que se muestran, por ejemplo, por la ecuación 1. La reacción de la ecuación 10c se cataliza con ácido, y se efectúa bajo las condiciones descritas con referencia a las ecuaciones 4 a 8, usando un catalizador ácido de equilibración. Se ha de entender que en vez de introducir las unidades $\text{RSiO}_{2/2}$ en dos etapas (ecuaciones 10a y 10c),

H

tales unidades se pueden introducir durante la reacción de la ecuación 10a, en una cantidad predeterminada suficiente para proporcionar la cantidad total deseada ($y'+z'$), seguida por reacción parcial de los grupos Si-H con y' moles del reactivo de éter alquénil sulfonilico. Esta última realización se ilustra por la reacción de hidrosilación de la anterior ecuación 3a.

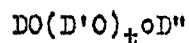
Los copolímeros de polixiloxano-polioxialcoholeno modificados con sulfoniloxialcoholo, de la invención, son en general útiles como tensioactivos y hallan particular apli-

25

30

1 cación en la manufactura de espuma de uretano. Los copolí-
 meros normalmente líquidos se pueden usar como tales, para
 estabilización de espuma de uretano, sin necesidad de com-
 5 binación con otros tensioactivos u otro tipo de aditivo or-
 gánico. Los copolímeros se pueden emplear como 100 por cien-
 to de corriente activa, o se pueden emplear en forma diluí-
 da, tal como en solución en disolventes polares (p.ej. gli-
 coles) o disolventes no polares orgánicos tales como hidro-
 10 carburos alifáticos y aromáticos normalmente líquidos, sin
 sustituir y sustituidos con halógeno (p. ej. heptano; xile-
 no, tolueno, clorobencenos y similares).

Son diluyentes preferidos, particularmente para uso
 en combinación con los copolímeros destinados a uso como
 estabilizadores de espuma de uretano derivada de polieter-
 15 poliol, los compuestos de poli(oxialcoholeno) abarcados por
 la fórmula:



donde:

- 20 D es hidrógeno o un grupo hidrocarburo monovalen-
 te, incluyendo grupos alcoholilo (p.ej. metilo, etil-
 lo, propilo y butilo), arilo (p.ej. fenilo y to-
 lilo) y aralcoholilo (p.ej. bencilo);
- 25 D' Es un grupo alcoholeno bivalente (p.ej. etileno, pro-
 pileno, trimetileno y butileno);
- D'' es un grupo hidrocarburo monovalente tal como
 se ha definido para D; y
- t^o tiene un valor medio de al menos dos.

30 Cuando D es hidrógeno se prefiere que tales grupos DO- (es
 decir, hidroxilo) no constituyan más de aproximadamente 5

1 por ciento en peso del disolvente. Los disolventes general-
mente adecuados son aductos de óxido de alcoholeno con ini-
ciadores tales como agua, mono-oles, dioles y otros polio-
5 les, de los que se prefieren los iniciadores orgánicos. Ta-
les iniciadores orgánicos están típicamente ilustrados por
el butanol, propilenglicol, glicerina y 1,2,6-hexanetriol.
Los aductos preferidos de los iniciadores orgánicos son los
aductos de óxido de alcoholeno mixtos, particularmente los
10 que contienen una combinación de unidades de oxietileno y
oxipropileno. Por ejemplo, una clase de tales disolventes
orgánicos que puede estar presente en combinación con los
copolímeros de la presente invención es los aductos mixtos
de óxido de etileno-óxido de propileno de butanol, que tie-
nen la fórmula general $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{u^0}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{v^0}\text{C}_4\text{H}_9$, donde u^0
15 tiene un valor medio de aproximadamente 8 a aproximadamente
50, y v^0 tiene un valor medio de aproximadamente 6 a apro-
ximadamente 40. Preferiblemente, los valores de u^0 y v^0 son
tales que el tanto por ciento en peso de unidades de oxieti-
leno es sustancialmente igual que el tanto por ciento en pe-
20 so de las unidades de oxipropileno. Cuando se usan, los dilu-
yentes antes mencionados están usualmente presentes en la so-
lución en cantidad de aproximadamente uno a aproximadamente
60, y más usualmente de aproximadamente 5 a aproximadamente
45, por ciento en peso, basado en el peso total del copolí-
25 mero modificado con sulfolaniloxialcoholo contenido en la
solución. Sin embargo, se ha de entender que tales solucio-
nes pueden tener mayores contenidos de diluyente, y que la
magnitud de la dilución, si la hay, depende mucho de las es-
pecificaciones de actividad para cualquier formulación de
30 espuma dada.

1 Respecto a los copolímeros modificados con sulfola-
niloxialcoholo, de la invención, destinados a uso como esta-
bilizadores de espuma derivada de poliéster-poliol, a menu-
do es deseable emplearlos en solución en combinación con un
5 componente ácido orgánico, un tensioactivo orgánico soluble
en agua y/o un glicol soluble en agua. Los copolímeros pue-
den estar presentes en tales soluciones en cantidad de apro-
ximadamente 10 a aproximadamente 80 partes en peso por 100
partes en peso de la solución. Son componentes ácidos orgá-
10 nicos, tensioactivos orgánicos y glicoles adecuados para es-
te fin los descritos en la patente de los EE.UU. nº3.793.360
(particularmente en la columna 17, empezando en la línea 54
hasta la columna 18), cuyas enseñanzas en este sentido se
incorporan como parte de la presente exposición, por refe-
15 rencia a la misma.

 Además de los copolímeros de polixiloxano-polióxido-
alcoholo sustituidos con sulfolaniloxialcoholo, los otros
tipos esenciales de componentes y reaccionantes empleados
en la producción de espuma de uretano flexible, según el
20 procedimiento de la presente invención, son un poliol orgá-
nico que comprende un poliéster-poliol o un poliéster-poliol,
un polisocianato orgánico, un catalizador de amina y un agen-
te de soplado. Las mezclas de reacción productoras de espu-
ma pueden contener también un retardador de llama. La canti-
25 dad de los copolímeros de la presente invención presentes en
la mezcla de reacción final productora de espuma puede va-
riar en un intervalo relativamente amplio, tal como de apro-
ximadamente 0,1 a aproximadamente 5 partes en peso por 100
partes en peso del reaccionante de poliol, y están usualmen-
30 te presentes en cantidad de al menos aproximadamente 0,2 y

1 y/u óxido de etileno, que tienen un peso molecular relati-
vamente bajo, de hasta aproximadamente 800.

5 Los poliéter polioles antes descritos son materiales
normalmente líquidos, y en general se preparan según técni-
cas bien conocidas, que comprenden la reacción del iniciador
polivalente y un óxido de alcoholeno en presencia de un ca-
talizador de oxialcoholación, que es usualmente un hidróxi-
do de metal alcalino tal como, en particular, hidróxido po-
tásico. La oxialcoholación del iniciador polivalente se efectúa
10 a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 90°C
y aproximadamente 150°C, y usualmente a una presión elevada
de hasta aproximadamente 14 kg/cm² manom., empleando una
cantidad suficiente de óxido de alcoholeno y un tiempo de
reacción adecuado para obtener un polirol del peso molecular
15 deseado, que se sigue convenientemente durante el curso de
la reacción por determinaciones normales del índice de hi-
droxilo. Como es bien sabido en la técnica, los índices de
hidroxilo se determinan por, y se definen como, el número
de miligramos de hidróxido potásico requerido para la com-
20 pleta neutralización del producto de hidrólisis del deriva-
do totalmente acetilado preparado a partir de 1 gramo de
polirol o mezcla de polioles. El índice de hidroxilo se defi-
ne también por la siguiente ecuación, que indica su relación
con el peso molecular y la funcionalidad del polirol:

25

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

donde OH = índice de hidroxilo del polirol.

f = funcionalidad media, es decir, el número medio
de grupos hidroxilo por molécula de polirol, y

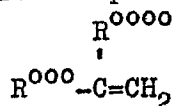
30

P.M. = peso molecular medio del polirol.

**POOR
QUALITY**

1 Los óxidos de alcoholeno empleados usualmente para propor-
 5 cionar los reaccionantes de polieter-poliol son los óxidos
 de alcoholeno inferior, es decir, compuestos que tienen de
 2 a 4 átomos de carbono, incluyendo óxido de etileno, óxido
 de propileno, óxidos de butileno (1,2- ó 2,3-) y combinacio-
 nes de ellos. Cuando se desea en el producto de poliol más
 de un tipo de unidad de oxialcoholeno, los reaccionantes de
 óxido de alcoholeno se pueden introducir en el sistema de
 10 reacción en secuencia, proporcionando cadenas de polioxial-
 coholeno que contienen bloques respectivos de unidades de
 oxialcoholeno diferentes, o se pueden introducir simultánea-
 mente, proporcionando una distribución de unidades sustan-
 cialmente al azar. Alternativamente, las cadenas de polio-
 xialcoholeno pueden consistir esencialmente en un tipo de
 15 unidad de oxialcoholeno, tal como oxipropileno, rematado con
 unidades de oxietileno.

Una segunda clase de polieter-poliol que es adecuada
 para uso en la preparación de espumas de poliuretano de la
 presente invención son los polímeros/polieter-poliol que, para
 20 mayor conveniencia, se denominan aquí Polioli II. Tales
 reaccionantes se producen polimerizando uno o más monómeros
 etilénicamente insaturados, disueltos o dispersados en un
 polieter-poliol, en presencia de un catalizador de radicales
 libres. Polieter-poliol adecuados para producir tales com-
 25 posiciones incluyen, por ejemplo, cualquiera de los polioli
 antes descritos abarcados por la definición de Polioli I. Son
 ilustrativos de los monómeros etilénicamente insaturados
 adecuados los abarcados por la fórmula:



1 donde: R^{ooo} es hidrógeno, metilo o cualquiera de los haló-
genos (es decir, fluor, cloro, bromo o yodo); y R^{oooo} es
5 R^{ooo} , ciano, fenilo, fenilo sustituido con metilo, o radica-
les alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, tales
como grupos vinilo, alilo e isopropenilo. Son ejemplos tí-
picos de tales monómeros polimerizables los siguientes, que
se pueden emplear individualmente o en combinación: etileno,
propileno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vini-
10 lo, cloruro de vinilideno, estireno, alfa-metilestireno y
butadieno. Estas y otras composiciones de polímero/poliol,
que se emplean adecuadamente ya sea individualmente o en
combinación con el Polioli I, son las descritas en la paten-
te británica 1.063.222 y patente de los EE.UU. nº 3.383.351,
15 cuyas exposiciones se incorporan aquí por referencia a las
mismas. Tales composiciones se preparan polimerizando los
monómeros en el polioli a una temperatura entre aproximada-
mente 40°C y aproximadamente 150°C, empleando cualquier ini-
ciador generador de radicales libres, incluyendo peróxidos,
20 persulfatos, percarbonatos, perboratos y compuestos azo. Ta-
les iniciadores se ilustran por el peróxido de hidrógeno,
peróxido de dibenzofilo, hidroperóxido de benzofilo, peróxido
de laurofilo y azobis(isobutironitrilo). El producto de polí-
mero/poliéter-polioli puede contener también una pequeña can-
tidad de poliéter sin reaccionar, monómero y polímero libre.
25 Cuando se usan en la práctica de la presente inven-
ción, las composiciones de polímero/polioli contienen usual-
mente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50, y más usual-
mente de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, por cien-
to en peso del monómero etilénicamente insaturado polime-
30 rizado en el poliéter-polioli. Son polímero/poliolios especial-

1 mente adecuados los que contienen:

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

10 (B) de aproximadamente 90 a aproximadamente 70 por ciento en peso del polieter-poliol, y particularmente polioles trifuncionales, tales como aductos de óxido de alcoholeno con glicerina.

15 En la preparación de espumas de poliuretano según la presente invención, se ha de entender que se pueden emplear mezclas de cualquiera de los polieter-poliolés antes mencionados, abarcados como Polioliol I y Polioliol II, como reaccionantes con el poliisocianato orgánico. El polieter-polioliol o polioles concretos empleados dependen del uso final de la espuma de poliuretano. Usualmente los dioles proporcionan espumas blandas. Se obtienen espumas más firmes por incorporación de polieter-polioliolés que tienen más de dos grupos hidroxilo, incluyendo trioles, tetroles, pentoles y hexoles. Cuando se desea producir poliuretanos que tienen propiedades de soportar carga relativamente altas, y/o aptitud para ser cortados a troquel, se usan polímero/polieter-polioliolés del tipo antes mencionado.

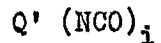
25 El índice de hidroxilo del reaccionante de polieter-polioliol, incluyendo mezclas de polioles, empleado en la producción de las espumas flexibles de poliuretano de la presente invención puede variar en intervalo relativamente amplio, tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 150, y usualmente no es mayor de aproximadamente 80.

30

1 Los poliéster-poliolés empleados para producir espumas de uretano según el método de la presente invención son los productos de reacción de: (1) un ácido carboxílico orgánico polifuncional, y (2) uno o más de los poliéter poliols antes mencionados, o uno o más de los iniciadores orgánicos polivalentes antes mencionados, que se hacen reaccionar con óxido de alcohileno para producir tales poliéter-poliols. Los poliéster-poliols contienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula (como OH alcohólico o como OH de grupos COOH). La funcionalidad de estos ácidos está proporcionada preferiblemente por grupos carboxilo (COOH), o por tanto grupos carboxilo como grupos hidroxilo alcohólico. Los poliésteres pueden tener índices de hidroxilo (definidos como antes) de aproximadamente 20 a aproximadamente 150, y preferiblemente tienen índices de hidroxilo entre aproximadamente 35 y aproximadamente 80. Son típicos de los ácidos carboxílicos orgánicos polifuncionales que se pueden usar para producir poliéster-poliols útiles para preparar las espumas de la invención: ácidos alifáticos dicarboxílicos tales como los ácidos succínico, adípico, sebácico, acelaico, glutárico, pimélico, malónico y subérico; y ácidos aromáticos dicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y similares. Otros ácidos policarboxílicos que se pueden emplear son los "ácidos dímeros", tal como el dímero de ácido linoleico. También se pueden usar ácidos monocarboxílicos que contienen hidroxilo (tal como ácido ricinoleico). Alternativamente se pueden emplear los anhídridos de cualquiera de esos diversos ácidos, para producir los poliéster-poliols.

30 Los poliisocianatos orgánicos que son útiles para pro-

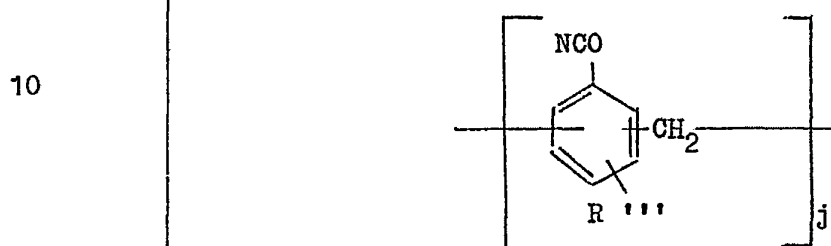
1 ducir espuma flexible de uretano con poliéter y poliéster,
estabilizada con los copolímeros modificados con sulfolani-
loxialcoholo, de la presente invención, son compuestos orgá-
5 nicos que contienen al menos dos grupos isocianato. Tales
compuestos son bien conocidos en la técnica de producir es-
pumadas de poliuretano, y se representan convenientemente por
la fórmula general:



10 donde: i tiene un valor medio de al menos dos, y usualmen-
te no es más de seis, y Q' representa un radical alifático,
cicloalifático o aromático que puede ser un grupo hidrocarbilo
15 sin sustituir o un grupo hidrocarbilo sustituido, por
ejemplo con halógeno o alcoxi. Por ejemplo, Q' puede ser un
radical alcoholeno, cicloalcoholeno, arileno, cicloalcoholeno
sustituido con alcoholo, alcarileno o aralcoholeno, in-
cluyendo los correspondientes radicales sustituidos con ha-
20 lógeno y alcoxi. Son ejemplos típicos de poliisocianatos pa-
ra uso en la preparación de los poliuretanos de la presente
invención cualquiera de los siguientes, incluyendo mezclas
de ellos: 1,6-hexametilendiisocianato; 1,4-tetrametilendi-
socianato; 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano; bis (4-iso-
25 cianatofenil)metano; 4-metoxi-1,4-fenilendiisocianato; 4-clo-
ro-1,3-fenilendiisocianato; 4-bromo-1,3-fenilendiisocianato;
5,6-dimetil-1,3-fenilendiisocianato; 2,4-tolilendiisociana-
to; 2,6-tolilendiisocianato; mezclas de los 2,4- y 2,6-to-
lilendiisocianatos; tolilendiisocianatos crudos; 6-isopro-
30 pil-1,3-fenilendiisocianato; durilendiisocianato; trifenil-
metano-4,4',4"-triisocianato; y otros poliisocianatos orgá-

1 nicos conocidos en la técnica de los poliuretanos. Otros reac-
 5 cionantes de poliisocianato adecuados son el diisocianato
 etilfosfónico y diisocianato fenilfosfónico. De los tipos
 de poliisocianatos antes mencionados, se prefieren general-
 mente los que contienen núcleos aromáticos.

También son útiles como reaccionante de poliisociana-
 to los isocianatos polímeros que tienen unidades de fórmula:



15 donde R'' es hidrógeno y/o alcoholo inferior, y j tiene un
 valor medio de al menos 2,1. Preferiblemente, el radical al-
 20 cohilo inferior es metilo, y j tiene un valor medio de 2,1
 a aproximadamente 3,2. Son poliisocianatos particularmente
 útiles de este tipo los polifenilmetilen-poliisocianatos pro-
 ducidos por fosgenación de la poliamina obtenida por conden-
 sación de anilina con formaldehído, catalizada por ácido. Los
 polifenilmetilen-poliisocianatos de este tipo están disponi-
 25 bles comercialmente (p.ej. el isocianato AFPI de NIAX), y
 son líquidos de baja viscosidad (50-500 centipoises a 25°C)
 que tienen funcionalidades medias de isocianato entre apro-
 ximadamente 2,25 y aproximadamente 3,2 o más, dependiendo de
 la proporción molar anilina a formaldehído específica usada
 en la preparación de la poliamina.

30 Otros poliisocianatos útiles son combinaciones de di-
 isocianatos con isocianatos polímeros que contienen más de dos

1 grupos isocianato por molécula. Son ilustrativas de tales
combinaciones: una mezcla de 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-
5 totilendiisocianato y los polifenilmetilen-poliisocianatos
antes mencionados y/o tolilendiisocianatos polímeros obtenidos
como residuos de la manufactura de los diisocianatos.

En base a lo combinado, el polieter o poliéster-poliol y el poliisocianato orgánico constituyen usualmente la principal proporción en peso de la mezcla de reacción formadora de poliuretano. En general, los reaccionantes de poliisocianato y poliol se emplean en cantidades relativas tales que la proporción entre equivalentes -NCO totales y equivalente de hidrógeno activo total (del poliol y cualquier agua, cuando se use) sea de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5, de preferencia de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,2 equivalentes de -NCO por equivalente de hidrógeno activo. Esta proporción se conoce como Índice de isocianato, y a menudo se expresa como tanto por ciento de la cantidad estequiométrica de poliisocianato requerida para reaccionar con el hidrógeno activo total. Cuando se expresa como tanto por ciento, el Índice de isocianato puede ser de aproximadamente 80 a aproximadamente 150, y preferiblemente está comprendido entre aproximadamente 90 y aproximadamente 120.

La reacción de formación de uretano se efectúa en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador que comprende una amina. Este componente de la mezcla de reacción formadora de poliuretano es usualmente una amina terciaria. Entre los catalizadores de amina adecuados se incluyen una o más de las siguientes: N-metilmorfolina; N-etilmorfolina; N-octadecilmorfolina; trietilamina; tributilamina; trioctilamina; N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; N,N,N',N'-tetra-

1 metil-1,3-butanodiamina; trietanolamina; N,N-dimetiletanolamina; triisopropanolamina; N-metildietanolamina; hexadecil-
dimetilamina; N,N-dimetilbencilamina; trimetilamina; éter
5 bis [2-(N,N-dimetilamino)etilico]; trietilendiamina (es decir, 1,4-diazabicyclo [2.2.2]-octano); el formiato y otras
sales de trietilendiamina, aductos de oxialcoholeno de los
grupos amino de aminas primarias y secundarias, y otros de
tales catalizadores de amina que son bien conocidos en la
técnica de la manufactura de poliuretano. También son útiles
10 los beta-amino terciario amidas y ésteres descritos en la
patente de los EE.UU. nº 3.821.131, tal como se ejemplifican
por la 3-(N,N-dimetilamino)-N',N'-dimetilpropionamida. Tam-
bién son útiles como catalizador de amina los beta-amino
15 terciario-nitrilos descritos en la solicitud de patente pen-
diente serie nº 369.556, presentada el 13 de junio de 1973,
ahora patente de los EE.UU. nº 3.925.268 expedida el 9 de
diciembre de 1975, tal como, en particular, el 3-(N,N-dime-
tilamino)propionitrilo como tal o en combinación con otras
aminas terciarias tales como el éter bis [2-(N,N-dimetila-
20 mino)etilico]. El catalizador de amina se puede introducir
en la mezcla de reacción productora de poliuretano como tal
o como solución en disolventes vehículo adecuados, tales co-
mo dietilenglicol, dipropilenglicol y 2-metil-2,4-pentanodiol
("hexilenglicol").

25 El catalizador de amina está presente en la mezcla
final de reacción productora de uretano en una cantidad cata-
lítica, tal como de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 8
partes en peso de catalizador activo, (es decir, la amina ex-
cluyendo otros componentes presentes en las soluciones de la
30 misma) por 100 partes en peso del reaccionante de poliol. Pa-

1 ra formar espuma de uretano de polieter-poliol, la concentra-
ción de catalizador de amina no es usualmente mayor de apro-
ximadamente 3 partes. Para formar espuma de uretano de poliester-
5 poliol, la concentración preferida de catalizador de amina
total es al menos aproximadamente 0,2 hasta aproximadamen-
te 8 partes, aunque usualmente no se requiere más de aproxi-
madamente 5 partes.

10 Para producir poliuretanos a partir de polieter-
poliols es práctica usual incluir como componente adicional
de la mezcla de reacción una pequeña cantidad de ciertos ca-
talizadores metálicos que son útiles para activar la geli-
ficación de la mezcla formadora de espuma. Tales cataliza-
dores suplementarios son bien conocidos en la técnica de la
15 manufactura de espuma flexible de poliuretano a base de po-
liéter. Por ejemplo, los catalizadores metálicos útiles in-
cluyen derivados orgánicos de estaño, particularmente sales
estannosas de ácidos carboxílicos, dicarboxilatos de dialco-
hilestaño, óxidos de polialcohilestaño y mercaptidas de es-
taño. Son típicos de tales cocatalizadores el octoato estan-
20 noso, oleato estannoso, acetato estannoso, laurato estanno-
so y dilaurato de dibutilestaño. Son catalizadores metálicos adi-
cionales los derivados orgánicos de otros metales polivalen-
tes tales como cinc y níquel (p.ej. acetilacetato de ní-
quel). En general, la cantidad de tales cocatalizadores me-
25 tálicos que puede estar presente en la mezcla de reacción pro-
ductora de poliuretano está comprendida entre aproximadamen-
te 0,05 y aproximadamente 2 partes en peso por 100 partes en
peso del reaccionante de polieter-poliol. Aunque tales ca-
talizadores metálicos se emplean adecuadamente en la prepa-
30 ración de espuma de uretano con polieter-poliol, se evita

1 generalmente su uso en la manufactura de espuma derivada de un poliéster-poliol.

5 5 La formación de espuma se consigue por presencia, en la mezcla de reacción, de cantidades variables de un agente de soplado de poliuretano, tal como agua, que por reacción con isocianatos genere dióxido de carbono in situ, o por uso de agentes de soplado que se vaporizan por el efecto exotérmico de la reacción, o por una combinación de los dos métodos. Estos diversos métodos son conocidos en la técnica. Así 10 además o en vez de agua otros agentes de soplado que se pueden emplear incluyen el cloruro de metileno, gases licuados que tienen puntos de ebullición por debajo de 27°C y por encima de -51°C, u otros gases inertes tales como nitrógeno, dióxido de carbono añadido como tal, metano, helio y argón. Gases 15 licuados adecuados incluyen los fluorocarbonos alifáticos y cicloalifáticos que se vaporizan a o por debajo de la temperatura de la masa en formación de espuma. Tales gases están al menos parcialmente fluorados, y también pueden estar halogenados de otra forma. Agentes de soplado de fluorocarbono adecuados para uso en la formación de espuma con las 20 formulaciones de la presente invención incluyen el triclorofluorometano, diclorodifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1,1-trifluoro-2-fluoro-3,3-difluoro-4,4,4-trifluorobutano, hexafluorociclobuteno y octafluorociclobutano. Otra clase 25 útil de agentes de soplado comprende compuestos térmicamente inestables que liberan gases por calentamiento, tales como N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y similares. El método generalmente preferido para formación de espuma, para producir espumas flexibles, es el uso de agua o una combinación 30 de agua más un agente de soplado de fluorocarbono, tal

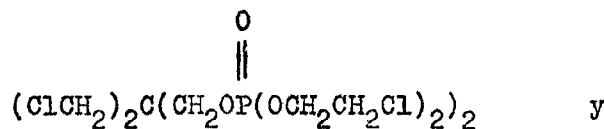
1 como tricloromonofluorometano.

5 La cantidad de agente de soplado empleada variará con factores tales como la densidad deseada para el producto de espuma. Sin embargo, usualmente se prefieren de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 partes en peso del agente de soplado por 100 partes en peso del reaccionante de poli-
10 liol. Las densidades de espuma pueden estar comprendidas entre aproximadamente 13 y aproximadamente 80 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3). La espuma de poliuretano de densidad relativamente baja, tal como $32 \text{ kg}/\text{m}^3$ y menos, se prepara usualmente empleando agentes de soplado que comprenden agua en cantidad de al menos aproximadamente 3 partes en peso por 100 partes en peso de reaccionante de poli-
15 liol, mientras que la espuma de mayor densidad se proporciona a niveles de agua menores, con y sin uso de un agente auxiliar de soplado, de fluorocarbono. Sin embargo, se ha de entender que estas son guías generales, y que la elección de la cantidad concreta de agente de soplado empleada para obtener una especificación deseada de formación de espuma varía de formulación a
20 formulación, y está bien dentro de la habilidad de la técnica a la que pertenece la presente invención.

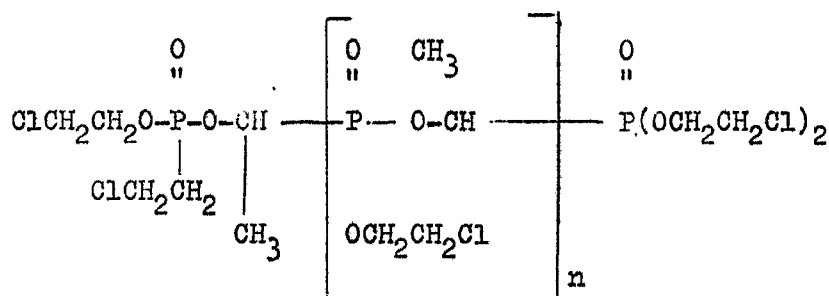
25 Los retardadores de llama que se pueden emplear para producir espuma de uretano estabilizada con los copolímeros sustituidos con sulfolaniloxialcoholo de la invención, pueden estar químicamente combinados en uno o más de los otros materiales usados (p.ej. en el poli-
30 liol o poliisocianato), o se pueden usar como compuestos químicos individuales añadidos como tales a la formulación de espuma. El retardador de llama orgánico contiene usualmente fósforo o halógeno, o fosforo y nitrógeno. Usualmente, el halógeno, cuando está

1 presente, es cloro y/o bromo. Retardadores de llama de la varie-
 dad de compuesto químico individual incluyen: 2,2-bis(bromo-
 metil)-1,3-propanodiol (también conocido como dibromoneopen-
 tilglicol); 2,3-dibromopropanol; anhídrido tetrabromoftálico
 5 dioles de éster ftalato bromados, tales como los producidos
 a partir de anhídrido tetrabromoftálico, óxido de propileno
 y propilenglicol; tetrabromobisfenol-A; 2,4,6-tribromofenol;
 pentabromofenol; anilinas y dianilinas bromadas; éter bis
 (2,3-dibromopropílico) de sorbita; anhídrido tetracloroftálico;
 10 ácido cloréndico; anhídrido cloréndico; clorurato de dialilo;
 anhídrido maleico clorado; fosfato de tris(2-cloroetilo) $\left[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}(\text{O}) \right]$; fosfato de tris (2,3-dibromopropilo); fosfa-
 to de tris (2,3-dicloropropilo); fosfato de tris(1-bromo-3-
 cloroisopropilo); ácido bis(2,3-dibromopropil)fosfórico o sa-
 15 les del mismo; ácidos fosfóricos y polifosfóricos oxipropila-
 dos; fosfitos de poliol tales como fosfito de tris(dipropilen-
 glicol); fosfonatos de poliol tales como fosfonato de bis
 (dipropilenglicol)hidroximetilo; fosfonato de di-poli(oxietil-
 len) hidroximetilo; fosfonato de di-poli(oxipropilen)fenilo; fos-
 20 fonato de di-poli(oxipropilen)clorometilo; fosfonato de di-
 poli(oxipropilen)butilo; y fosfonato de O,O-dietil-N,N-bis
 (2-hidroxietil)aminometilo. También son adecuados los compues-
 tos que tienen las fórmulas:

25



30



que están disponibles de Monsanto Chemical Company bajo los nombres de Phosgard 2XC-20 y Phosgard C-22-R, respectivamente. Otros retardadores de llama adecuados comprenden resinas polímeras que contienen halógeno, tales como resinas de poli (cloruro de vinilo) en combinación con trióxido de antimonio y/u otros óxidos metálicos inorgánicos tales como óxido de cinc, como se describe en las patentes de los EE.UU. 3.075.927, 3.075.928, 3.222.305 y 3.574.149. Es ilustrativo de los retardadores de llama adecuados que contienen fósforo inorgánico el polifosfato amónico disponible de Monsanto Chemical Company bajo el nombre de Phosgard P30. Este último es especialmente útil como retardador de llama para espuma de uretano con poliéster. Se ha de entender que se pueden usar otros retardadores de llama conocidos en la técnica, y que los compuestos antes mencionados se pueden emplear individualmente o en combinación entre ellos.

De los anteriores retardadores de llama, los de la variedad de compuesto químico individual que contienen grupos reactivos con grupos hidroxilo o isocianato, se pueden usar como reaccionantes para producir el polieter-poliol o poliéster-poliol, o se pueden hacer reaccionar con poliisocianatos orgánicos, para producir los correspondientes polioles o poliisocianatos modificados que tienen grupos retardadores

1 de llama químicamente combinados. Tales polioles y poliisocianatos modificados también son útiles como reaccionantes en el procedimiento de esta invención. En tales casos se ha de considerar debidamente el posible efecto de la funcionalidad del compuesto sobre las otras propiedades (p.ej. grado de flexibilidad) de la espuma resultante.

5 El agente retardador de llama puede estar presente en las formulaciones de espuma aquí descritas en cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 partes en peso por cien partes en peso del reaccionante de polioliol. Usualmente el retardador de llama se emplea en cantidad de al menos aproximadamente 5 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol. Como será evidente para los expertos en la técnica, la cantidad concreta de retardador de llama empleado depende mucho de la eficacia de cualquier agente dado para reducir la inflamabilidad de la espuma de poliuretano.

15 Las espumas de poliuretano se pueden formar según cualquiera de las técnicas de tratamiento conocidas en el ramo. Usualmente se utiliza el procedimiento "de un paso". En este método, los reaccionantes de polioliol y poliisocianato se añaden independientemente a la mezcla de reacción productora de espuma, y la reacción -OH/-NCO se efectúa simultáneamente con la operación de formación de espuma. A menudo es conveniente añadir el componente estabilizador de espuma, que comprende los copolímeros de polisiloxano-polioxialcoholeno sustituidos con sulfolaniloxialcoholo de la presente invención, a la mezcla de reacción, como mezcla previa con uno o más del agente de soplado, polioliol, catalizador de amina y, cuando se use, retardador de llama. Las reacciones de formación de espuma y formación de uretano tienen lugar sin apli-

1 cación de calor exterior. A menudo la espuma resultante se
cura por calentamiento de la espuma a una temperatura entre
aproximadamente 100°C y aproximadamente 150°C durante apro-
ximadamente 5 a aproximadamente 60 minutos, para eliminar
5 cualquier pegajosidad superficial según se desee. Se ha de
entender que se pueden usar variaciones de las condiciones
de procedimiento y etapas de manipulación, como se conoce
en la técnica. Por ejemplo, se pueden combinar los diversos
ingredientes de la mezcla de reacción y verter la mezcla de
10 reacción formadora de espuma en un molde, o se pueden combi-
nar los diversos ingredientes y comenzar y completar en un
molde la mezcla de reacción formadora de espuma.

Las cantidades relativas de los diversos componen-
tes presentes en la mezcla de reacción productora de espuma
no son estrechamente críticas. El poliol y poliisocianato
15 están presentes en la formulación productora de espuma en
una cantidad principal. Las cantidades relativas de estos
dos componentes es la cantidad requerida para producir la
estructura de uretano de espuma, y tales cantidades relati-
vas son bien conocidas en la técnica. La fuente de la acción
20 de soplado, tal como agua, agentes de soplado auxiliares, ca-
talizador y el estabilizador de espuma, están presentes, ca-
da uno, en una pequeña cantidad necesaria para conseguir la
función del componente. Así, el agente de soplado está pre-
25 sente en una pequeña cantidad suficiente para formar espuma
con la mezcla de reacción, el catalizador de amina está pre-
sente en una cantidad catalítica (es decir, una cantidad su-
ficiente para catalizar la reacción para producir el uretano
a una velocidad razonable), y los copolímeros sustituidos
30 con sulfolaniloxialcoholo, de la presente invención, están

1 presentes en una cantidad estabilizadora de espuma, es decir, en cantidad suficiente para estabilizar la espuma. Las cantidades preferidas de estos diversos componentes son según se han dado antes.

5 Si se desea, se pueden emplear otros ingredientes adicionales en cantidades secundarias, para producir las espumas de poliuretano según el procedimiento de la presente invención. Son ilustrativos de tales aditivos; agentes de reticulación tales como glicerina, trietanolamina y sus aduc-
10 tos de oxialcoholeno; aditivos para deformación permanente por compresión (p.ej. hexilenglicol); aditivos para regular la estructura de celda, así como para hacer gruesas las celdas y reducir así la tendencia de la espuma a escindirse (p. ej. aceite de parafina); cargas; colorantes; pigmentos; y, particularmente respecto a la espuma derivada de poliester-
15 polioliol, aditivos contra la descoloración, incluyendo agentes contra el chamuscado y agentes contra la oxidación, tales como fenoles sustituidos con grupos butilo terciario, según se ejemplifican por el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol ("Tonol"),
20 compuestos que contiene oxirano (p.ej. óxido de propileno), fosfitos y fosfinas con sustitución triorgánica (p.ej. trifenilica), y otros aditivos contra la descoloración conocidos en la técnica.

25 Las espumas flexibles de uretano producidas según la presente invención se pueden usar en las mismas áreas que las espumas usuales de uretano con poliéter y poliéster, siendo especialmente útiles los productos formados con agente retardador de llama cuando son beneficiosas las propiedades de combustibilidad reducida. Así, los productos de espuma son útiles como entretelas textiles, materiales de almo-
30

1 hadillado para asientos y colchones, para envasado de objetos delicados, como materiales de junta, y similares.

5 Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de la presente invención, y no están destinados a ser limitación al ámbito de la misma.

Se ha de entender que en las fórmulas incluidas en los datos que siguen, "Me" designa metilo ($-\text{CH}_3$).

10 Como se expresa con referencia a los hidruros de polimetilsiloxano equilibrados, modificados con Q y sin modificar, descritos en los ejemplos, el tanto por ciento en peso teórico de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ contenido en ellos corresponde al peso $[60(y+z)]$ aportado por $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ dividido por el peso molecular calculado para el producto equilibrado por 100. El tanto por ciento en peso hallado de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ se deriva del análisis de Si-H del producto equilibrado, según la conversión:

$$\frac{\text{Tanto por ciento en peso de } \text{Me}(\text{H})\text{SiO} \text{ hallado} = \text{cc H}_2 \text{ por gramo} \times 100}{373,3}$$

20 donde el factor 373,3 es el número teórico de centímetros cúbicos de hidrógeno proporcionado por gramo de fluido consistente en 100 por ciento de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ (es decir, 22.400 cc. de hidrógeno dividido por el peso molecular unitario de 60).

25 Con referencia a los datos de espuma de los ejemplos y experiencias de control, los siguientes términos y abreviaturas tienen el significado indicado:

La abreviatura "p/p" significa partes en peso por 100 partes en peso de reaccionante de poliol total.

30 "Subida" indica la altura de la espuma, y es direc

1 tamente proporcional a la potencia del tensioactivo.

5 "Respirabilidad" indica la porosidad de una espuma, siendo aproximadamente proporcional al número de celdas abiertas de una espuma, y se midió según el método de ensayo de respirabilidad NOPCO, descrito por R.E. Jones y G. Fesman, "Journal of Cellular Plastics" (enero 1965). Según este ensayo, la respirabilidad se mide como sigue: se corta un trozo de espuma de 50,8 mm x 50,8 mm x 25,4 mm, de cerca del centro del tocho. Usando un ensayador de respirabilidad de espuma Nopco, tipo GP-2, modelo 40GD10, se aspira aire a través de la muestra de espuma a una diferencia de presión de 12,7mm. de agua menos que la presión atmosférica. El flujo de aire es paralelo a la dirección de la subida original de la espuma. El grado de abertura de la espuma (o respirabilidad de la espuma) se mide por la magnitud de caudal de aire a través de la espuma, y se presenta en litros normales por minuto (LN/min).

15 "CPC" indica "celdas por centímetro", es decir, el número de celdas por centímetro lineal de espuma. CPC es directamente proporcional a la finura de la estructura de celdas.

20 "Magnitud de combustión" se determinó según el método de ensayo de inflamabilidad ASTM D-1692-68, salvo en que se usaron cinco probetas de ensayo de espuma, en vez de diez. La magnitud de combustión indica la longitud quemada (en milímetros) de la espuma, y se presenta como media de los resultados obtenidos con las diversas probetas de ensayo de una espuma dada.

25 "Tiempo de combustión" indica el tiempo medio (en segundos) requerido para dar la magnitud de combustión especificada.

30

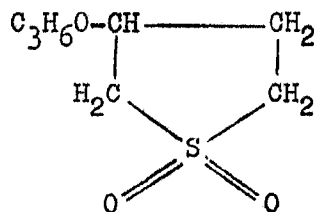
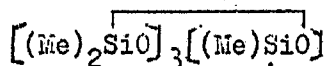
1 Según los siguientes Ejemplos 1-4, se prepararon
hidruros de polimetilsiloxano modificados con 3-(sulfolan-
3-iloxi)propilo, ilustrativos de la invención, aquí denomi-
5 dos Fluidos I-IV de Si-H modificados con Q, por equilibra-
ción catalizada con ácido de los siguientes Reaccionantes
(1)-(4):

Reaccionante (1): Hexametildisiloxano, $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SiMe}_3$,
como fuente de unidades de trimetilsiloxi de bloqueo de ex-
tremos, $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

10 Reaccionante (2): Tetrámero de dimetilsiloxano cí-
clico, Me_2SiO_4 , como fuente de las unidades de dimetilsiloxi,
 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

15 Reaccionante (3): Metilhidrógeno siloxano políme-
ro, como fuente de las unidades de metilhidrogenosiloxi,
 $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$.

Reaccionante (4): 3-(sulfolan-3-iloxi)propilhepta-
metilciclotetrasiloxano:



25 como fuente de las unidades de 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-
metilsiloxi, y como fuente adicional de las unidades de di-
metilsiloxi. Según se emplea en los Ejemplos 1-4, este reac-
cionante se proporcionó a partir de dos preparaciones, denomi-
30 nadas por conveniencia Preparación A y Preparación B, respec-

1 tivamente, como se describe a continuación.

5 Preparación A: A heptametilciclotetrasiloxano (26,2
gramos, 0,1 moles) combinado con tolueno (aproximadamente
40 ml) se añadieron 3-aliloxisulfolano (17,6 gramos, 0,1 mo-
les) y aproximadamente 15 ml de tolueno. La reacción de hi-
10 drosilación se efectuó en presencia de catalizador de platino
añadido como solución al cuatro por ciento en peso de ácido
cloroplatínico en dimetoxietano, calentando hasta una tempe-
ratura máxima de 118°C. El análisis cromatográfico en fase
vapor de una muestra de la mezcla de reacción, tomada tras
los 20 minutos primeros de tiempo de reacción, indicó que
la reacción había ido hasta más del 50% de su terminación.
Se continuó calentando durante un tiempo de reacción total
de aproximadamente una hora. Tras neutralización con bicar-
15 bonato sódico y filtración, el producto se destiló para eli-
minar tolueno, tetrámero cíclico sin reaccionar (3,7 gramos)
y un total de 8,3 gramos de cabezas que hiervían hasta 128°C
a presión y 0,3 mm. de mercurio. En esta preparación, el
Reaccionante (4) era el producto residual (22,5 gramos).

20 Preparación B: Se calentó heptametilciclotetra-
siloxano (141,0 gramos, aproximadamente 0,5 moles) a 110°C,
seguido por adición al mismo de un catalizador de platino
añadido como solución al cuatro por ciento en peso de ácido
cloroplatínico en dimetoxietano. Se añadió un total de 78,7
25 gramos (0,44 moles) de 3-aliloxisulfolano durante un periodo
de aproximadamente 20 minutos, durante el cual la temperatu-
ra de reacción no era mayor de 134°C. Una vez completada la
adición, la temperatura de la mezcla de reacción era 118°C.
Se continuó calentando a 148-140°C durante aproximadamente
30 1,5 horas. Luego se trató el producto con bicarbonato sódico

1 coadyuvante de filtración y carbón vegetal activado. Tras
dejar agitando durante la noche, la mezcla de reacción se
filtró a presión y se destiló bajo vacío. Se recuperaron tetra-
5 trámero cíclico sin reaccionar (75,6 gramos) y olefina (aproximadamente 52,8 gramos). En esta preparación, el Reaccionante (4), es decir, 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-heptametilsiloxano, se recuperó a aproximadamente 150°C y 0,8 mm. de mercurio de presión. Tras enfriar, el producto se volvió a
10 tratar con carbón vegetal activado y se filtró a presión. El análisis cromatográfico en fase vapor de este producto destilado fué idéntico al del producto residual antes descrito como Preparación A.

EJEMPLO 1

Preparación de Fluido I de Si-H modificado con Q

15 Según este ejemplo se preparó un hidruro de polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo por equilibración, catalizada con ácido, de una mezcla de reacción que contiene los antes descritos Reaccionantes (1)-(4) en las siguientes cantidades:

20 Reaccionante (1): Hexametildisiloxano en una cantidad de 0,7 gramos (0,0041 moles), correspondiente a 0,0082 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

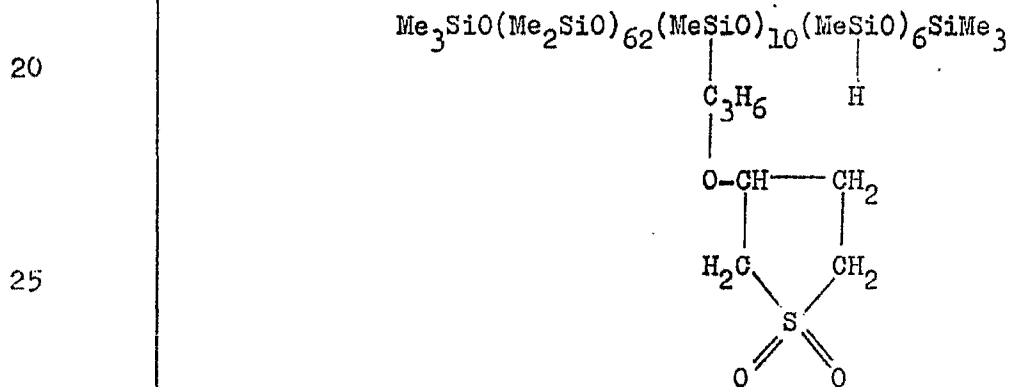
25 Reaccionante (2): Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 9,7 gramos, correspondiente a 0,131 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

Reaccionante (3): Hidruro de polimetilsiloxano en una cantidad de 1,5 gramos, correspondiente a 0,025 moles de $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$.

30 Reaccionante (4): 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilsiloxano (de la Preparación A) en una canti-

1 dad de 18,8 gramos (0,041 moles), correspondiente a 0,123 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ y 0,041 moles de la unidad de 3-(sulfolan-3-iloxi)propil-metilsiloxi.

5 La mezcla de reacción se equilibró en presencia de ácido trifluorometilsulfónico (2 gotitas), y se dejó agitar a temperatura ambiente durante aproximadamente 22 horas. El producto equilibrado se neutralizó luego con bicarbonato sódico, se trató con carbón orgánico activado, se filtró a presión y se arrastró bajo vacío, habiéndose añadido to-
10 lueno para reducir la viscosidad del producto y facilitar así la filtración. Los resultados del análisis cromatográfico por permeación de gel indicaron que había tenido lugar la equi-
15 libración. En base a las proporciones relativas de los Reaccionantes (1)-(4), normalizadas a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, la composición media del hidruro de polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo, aquí denominado Fluido I de Si-H modificado con Q, es:



30 y el contenido teórico de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ es 4,82 por ciento en peso. El análisis de este producto para determinar el hidrógeno silánico proporcionó 16,9 y 17,1 cc H_2 /gramo, correspon-

1 dientes a un contenido medio hallado de Me(H)SiO de 4,55 por ciento en peso, lo que está en sustancial acuerdo con el valor teórico.

EJEMPLO 2

5 Preparación de Fluido II de Si-H modificado con Q

En esta preparación la mezcla de reacción contenía los Reaccionantes (1)-(4) en las siguientes cantidades:

10 Reaccionante (1): Hexametildisiloxano en una cantidad de 1,6 gramos (0,01 moles), correspondiente a 0,02 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

Reaccionante (2): Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 38,8 gramos, correspondiente a 0,52 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

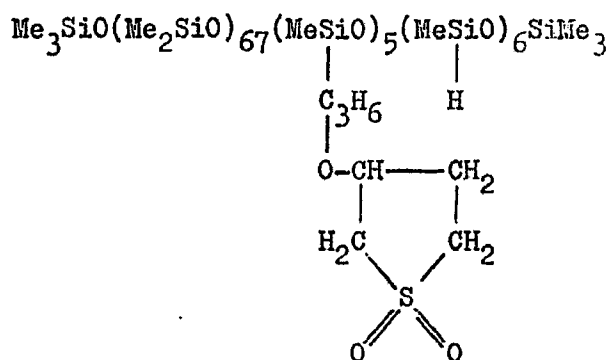
15 Reaccionante (3): Hidruro de polimetilsiloxano en una cantidad de 3,6 gramos, correspondiente a 0,06 moles de $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$.

20 Reaccionante (4): 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilciclotetrasiloxano (de la Preparación B), en cantidad de 22,9 gramos (0,05 moles), correspondiente a 0,15 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ y 0,05 moles de $(\text{O}_2\text{C S}_4\text{H}_7\text{-O-C}_3\text{H}_6)(\text{Me})\text{SiO}_{2/2}$.

25 La mezcla de reacción se equilibró en presencia de ácido trifluorometilsulfónico (4 gotitas), mientras se agitaba a temperatura ambiente durante la noche. El producto equilibrado se neutralizó agitando con bicarbonato sódico durante aproximadamente 4 horas, añadiendo carbón vegetal activado durante la última hora. El producto viscoso se filtró luego a presión, añadiendo tolueno para disminuir la viscosidad y facilitar así la filtración. Tras separación bajo vacío se recuperaron 59,5 gramos de producto viscoso. En base a las proporciones relativas de Reaccionantes (1)-(4),

30

1 normalizadas a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, la composición media
 del hidruro de polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-
 3-iloxi)propilo, aquí denominado Fluido II de Si-H modificado
 5 con Q, es:



15 y el contenido teórico de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ es 5,41 por ciento en peso.
 El análisis del Fluido II de Si-H modificado con Q para
 determinar el hidrógeno silánico proporcionó 19,5 y 19,4 cc
 H_2 /gramo, correspondientes a un contenido medio hallado de
 20 $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ de 5,21 por ciento en peso, lo que está en sustan-
 cial acuerdo con el contenido teórico.

EJEMPLO 3

Preparación de Fluido III de Si-H modificado con Q

25 Según este ejemplo se preparó un hidruro de polime-
 tilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo, por
 equilibración de una mezcla de reacción que contenía:

Reaccionante (1): Hexametildisiloxano en una can-
 30 tidad de 0,44 gramos (0,0027 moles), correspondientes a
 0,0054 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

Reaccionante (2): Tetrámero de dimetilsiloxano
 cíclico en una cantidad de 2,4 gramos, correspondiente a

1 0,0324 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

Reaccionante (3): Hidruro de polimetilsiloxano en una cantidad de 0,97 gramos, correspondiente a 0,0162 moles de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$.

5 Reaccionante (4): 3-(sulfolan-3-iloxi)propilheptametilsiloxano (de la Preparación B) en una cantidad de 18,6 gramos (0,0406 moles), correspondiente a 0,122 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ y 0,0406 moles de la unidad de 3-(sulfolan-3-iloxi)propilmetilsiloxi.

10 La mezcla de reacción que contenía los anteriores Reaccionantes (1)-(4) se equilibró en presencia de ácido trifluorometilsulfónico (3 gotitas), y se dejó agitar a temperatura ambiente durante aproximadamente 22 horas. El producto equilibrado se trató luego con bicarbonato sódico, coadyuvante de filtración y carbón vegetal activado, se filtró a presión y se arrastró bajo vacío, habiéndose añadido tolueno para reducir la viscosidad del producto y facilitar así la filtración. El análisis por cromatografía por permeación de gel indicó un contenido bajo de polímero y alto contenido de cíclicos. Por tanto, el producto viscoso se reequilibró empleando 6-10 gotitas del catalizador ácido trifluorometilsulfónico, mientras se agitaba magnéticamente a temperatura ambiente durante aproximadamente 20 horas. El material reequilibrado se agitó luego durante cuatro horas sobre exceso de bicarbonato sódico, habiéndose añadido tolueno para reducir la viscosidad. Luego se trató el producto con coadyuvante de filtración y carbón vegetal activado, seguido por filtración a presión y arrastre bajo vacío. En base a las proporciones relativas de los Reaccionantes (1)-(4), normalizadas a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, la composición media del hidruro

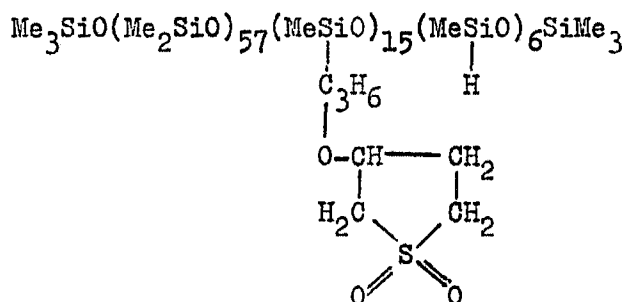
15

20

25

30

1 de polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo, aquí denominado Fluido III de Si-H modificado con Q, es:



15 y el contenido teórico de Me(H)SiO es 4,35 por ciento en peso. Los resultados del análisis cromatográfico por permeación de gel, con el producto, fueron consistentes con esta composición media asignada.

EJEMPLO 4

Preparación de Fluido IV de Si-H modificado con Q

20 En esta preparación, la mezcla de reacción contenía los Reaccionantes (1)-(4) en las siguientes cantidades:

Reaccionante (1): Hexametildisiloxano en una cantidad de 1,6 gramos (0,01 moles), correspondiente a 0,02 moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$.

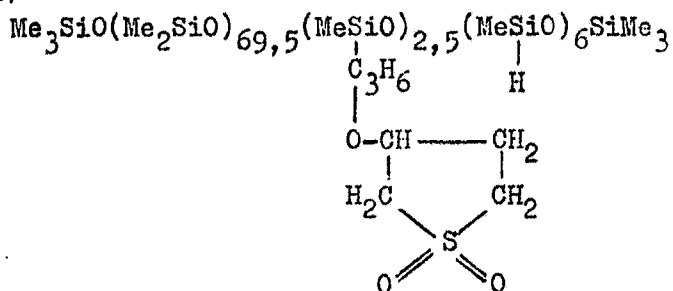
25 Reaccionante (2): Tetrámero de dimetilsiloxano cíclico en una cantidad de 45,9 gramos, correspondiente a 0,62 moles de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$.

Reaccionante (3): Hidruro de polimetilsiloxano en una cantidad de 3,6 gramos, correspondiente a 0,06 moles de $\text{Me(H)SiO}_{2/2}$.

30 Reaccionante (4): 3-(sulfolan-3-iloxi)propilhep-

1 tametilciclotetrasiloxano (empleado como mezcla de las Pre-
paraciones A y B antes descritas) en una cantidad de 11,5
gramos (0,025 moles), correspondiente a 0,075 moles de
5 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ y 0,025 moles de la unidad de 3-(sulfolan-3-iloxi)
propilmetilsiloxi.

La mezcla de reacción se equilibró en presencia de
ácido trifluorometilsulfónico (cinco gotitas) con agitación
a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas. La
mezcla de reacción se neutralizó luego por agitación con bi-
10 carbonato sódico durante aproximadamente cuatro horas, se
trató con coadyuvante de filtración y carbón vegetal acti-
vado, se filtró a presión y se arrastró bajo vacío. El aná-
lisis por cromatografía por permeación de gel mostró bajo con-
tenido de polímero y alto de cíclicos. Por tanto, el produc-
15 to viscoso se reequilibró empleando 6-10 gotitas de catali-
zador de ácido trifluorometilsulfónico, mientras se agitaba
magnéticamente a temperatura ambiente durante aproximadamen-
te 20 horas. El material reequilibrado se agitó luego duran-
te cuatro horas sobre exceso de bicarbonato sódico, se tra-
20 tó con coadyuvante de filtración y carbón vegetal activado,
seguido por filtración a presión y arrastre bajo vacío. En
base a las proporciones relativas de Reaccionantes (1)-(4),
normalizadas a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, la composición media
del hidruro de polimetilsiloxano modificado con 3-(sulfolan-
3-iloxi)propilo, aquí denominado Fluido IV de Si-H modificado
25 con Q; es:



30

1 y el contenido teórico de Me(H)SiO es 5,84 por ciento en peso. Los resultados del análisis cromatográfico del producto por permeación de gel fueron consistentes con esta estructura asignada.

5 En los siguientes Ejemplos 5, 12, 15 y 16, los Fluidos I a IV de Si-H modificados con Q, antes descritos, se emplearon como reaccionantes de hidrosilación en la preparación de los correspondientes copolímeros ilustrativos de 3-(sulfolan-3-iloxi)propilpolimetilsiloxano-poli(oxietileno-oxipropileno) de la invención, denominándose aquí los productos como Tensioactivos A a D, respectivamente. En estos ejemplos, el catalizador de platino era de dos tipos. Uno era una solución al 4 por ciento en peso de ácido cloroplatínico hexahidrato en dimetoxietano. El segundo se preparó haciendo reaccionar 10 gramos de ácido cloroplatínico hexahidratado y 100 gramos de octanol, a una temperatura elevada y presión reducida. Tras eliminar octanol por destilación (45°C/0,3 mm de presión), el producto residual (35,3 gramos) se disolvió en tolueno. Tal como se usa en los ejemplos, la expresión "solución de catalizador de platino reducido" se refiere a la solución resultante, en tolueno, del producto de reacción de ácido cloroplatínico-octanol, y contiene aproximadamente 0,014 gramos de platino por gramo de solución, lo que corresponde sustancialmente a la antes mencionada solución típica al 4 por ciento en peso de ácido cloroplatínico hexahidratado en dimetoxietano.

EJEMPLO 5

Preparación de Tensioactivo A

30 En esta preparación, el Fluido I de Si-H modificado

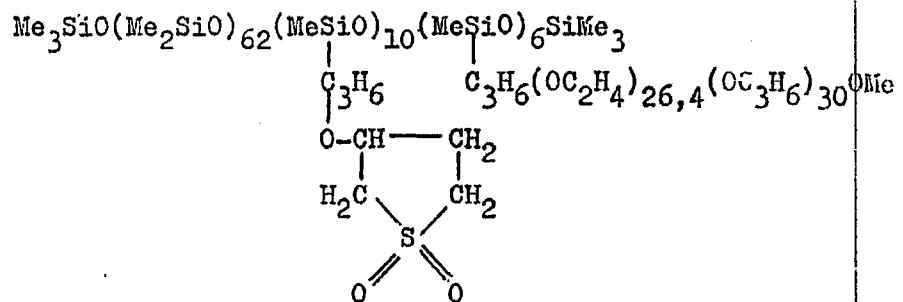
1 con Q, del anterior ejemplo 1, se hizo reaccionar con un co-
polímero de poli(oxietileno-oxipropileno) iniciado con al-
cohol alílico y rematado con metilo, el cual, por análisis,
5 mostró la presencia de 1,38 por ciento en peso de alilo. En
base a este contenido de alilo y a un contenido de oxialco-
hileno constituido por aproximadamente 40 por ciento en pe-
so de oxietileno, la composición media del reaccionante de
poliéter se toma como:



La reacción de hidrosilación se efectuó en un matraz de reac-
ción de 200 ml de capacidad, provisto típicamente de una man-
ta de calentamiento, termómetro, agitador y soplado de nitró-
geno. Dicho poliéter (48 gramos, 0,0162 moles) se combinó
15 con tolueno (aproximadamente 68 gramos) y se deshidrató por
calentamiento hasta que destilaron por la cabeza aproxima-
damente 25 ml (tolueno y trazas de agua). Cuando la mezcla se
enfrió hasta aproximadamente 100°C se le añadió Fluido I de
Si-H modificado con Q, en cantidad de 16,4 gramos, corres-
20 pondientes a aproximadamente 0,0124 equivalentes molares de
Me(H)SiO, como solución en aproximadamente 17 gramos de to-
lueno. Dicha cantidad de poliéter corresponde a aproximada-
mente 30 por ciento molar de exceso respecto a la cantidad
estequiométrica requerida para reaccionar completamente con
25 el contenido de hidrógeno silánico del Fluido I de Si-H mo-
dificado con Q. Tras combinar los reaccionantes, se añadie-
ron varias gotitas de solución de catalizador de platino re-
ducido, y se dejó reaccionar la mezcla a 105°C durante apro-
ximadamente 70 minutos, durante los cuales se añadió catali-
zador adicional. Al final de este período, un ensayo normali-

30

1 zado (KOH-C₂H₅OH-H₂O) del hidrógeno silánico mostró que el
 contenido de Si-H residual de la mezcla se había reducido a
 0,1 ml de H₂ por 0,5 ml de muestra. La mezcla de reacción se
 5 dejó agitar durante la noche a temperatura ambiente, tras lo
 cual se trató con bicarbonato sódico, carbón vegetal activa-
 do, coadyuvante de filtración, se filtró a presión y se arrap-
 tró bajo vacío. El fluido oscuro transparente producido (57,2
 gramos) comprende un copolímero de polimetilsiloxano-poli(oxi-
 10 tileno-oxipropileno) sustituido con 3-(sulfolan-3-iloxi)pro-
 pilo al que, en base a la composición media normalizada del
 Fluido I de Si-H modificado con Q, se asigna a su vez la com-
 posición media:



20 El producto de este ejemplo se denomina aquí Tensioactivo A.

EJEMPLOS 6-9

25 En estos ejemplos se prepararon respectivas espumas flexibles de uretano con poliéter empleando Tensioactivo A como componente tensioactivo estabilizador de espuma de una mezcla de reacción productora de espuma que contenía un retardador de llama. La mezcla de reacción concretamente empleada se denomina aquí Formulación A de espuma, y tenía la
 30 composición expuesta en la siguiente Tabla I.

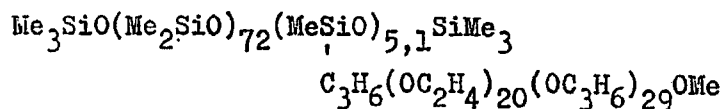
1

TABLA I - FORMULACION A DE ESPUMA

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Polieter-poliol que tiene un índice de hidroxilo de 56, producido haciendo reaccionar glicerina y óxido de propileno	100
	Tolilendiisocianato (Índice 105) [♠]	49,73
	Fosfato de tris (2-cloroetilo)	10
	Agua	4
10	Eter bis [2-N,N-dimetilamino], empleado como solución al 70 por ciento en peso en dipropilenglicol	0,1
	Octoato estannoso	0,35
	Tensioactivo A	variable ^{♠♠}
15	<p>♠ Este componente era una mezcla de 2,4-tolilendiisocianato (80 por ciento en peso) y 2,6-tolilendiisocianato. Índice 105 significa que la cantidad de mezcla empleada era 105 por ciento de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el polirol y agua presentes en la formulación de espuma.</p>	
20	<p>♠♠ Las proporciones específicas empleadas se dan en la presente Tabla II.</p>	
25	<p>Las espumas de estos ejemplos, así como las otras preparaciones de espuma de uretano a base de polieter-poliol descritas más adelante, se prepararon siguiendo sustancialmente el mismo método, que implicaba las siguientes etapas de manipulación: tras disponer el polieter-poliol en un recipiente (vaso de Lily nº 32TNG) se le añade el retardador de llama (cuando se usa) y se dispersa en él con una espatula.</p>	
30	<p>Luego se añade el tensioactivo con una jeringa, y también</p>	

1 se dispersa con una espátula. Tras insertar un deflector se
añade, pero no se dispersa, una mezcla previa del catalizador
de amina y agente de soplado. Luego se pone el recipiente
que contiene dicha mezcla en una prensa de taladro, y la mez-
5 cla se agita 15 segundos a 2000 revoluciones por minuto, tras
lo cual se añade con una jeringa el cocatalizador de octoa-
to estannoso. Tras mezclar durante 8 segundos adicionales,
se añade rápidamente el reaccionante de diisocianato y se
continúa la agitación durante otros 7 segundos. Tras el ci-
10 clo de mezclado, la mezcla se vierte en un recipiente reve-
stido interiormente de pergamino (304,8 mm x 304,8 mm), so-
portado por un molde de madera. Se deja reposar la espuma en
el recipiente durante al menos 3 minutos, y luego se reali-
za un curado posterior en un horno con aire caliente, a 125°C,
15 usualmente durante 8-10 minutos. Tras cortar se mide la al-
tura de la subida de la espuma, y se preparan muestras de es-
puma para diversas determinaciones de propiedades físicas,
incluyendo la magnitud de combustión en el caso de los pro-
ductos de espuma que contienen retardador de llama.

20 En el ejemplo 6, el Tensioactivo A estaba presen-
te en la Formulación A de espuma a 0,6 p%, mientras que en
los ejemplos 7-9 se usaron menores concentraciones. Como com-
paración directa con la espuma del ejemplo 6, se formó una
espuma de control (Experiencia K-1) empleando en vez de
25 Tensioactivo A un copolímero de polimetilsiloxano-poli(oxie-
tileno-oxipropileno) sin modificar, que tenía la composición
media:



1 Este copolímero se denomina aquí Tensioactivo AA.

Los resultados de los ejemplos 6-9 y de la experiencia K-1 se dan en la siguiente Tabla II.

5 TABLA II - ESTABILIZACION DE ESPUMA CON TENSIOACTIVO A^o

<u>Ejemplo</u>	-	6	7	8	9
<u>Experiencia de control</u>	K-1	-	-	-	-
<u>Tensioactivo</u>	AA ^{oo}	A	A	A	A
<u>Partes en peso^{ooo}</u>	0,6	0,6	0,3	0,25	0,20
<u>Subida, mm</u>	193	201	196	191	180
<u>Respirabilidad, lN/min</u>	96	82	79	102	102
<u>CPC</u>	14/16	14/16	12/14	10/12	10/12
<u>Densidad, kg/m³</u>	26,9	27,7	28,4	27,2	27,7
<u>Magnitud de combustión, mm</u>	94	51	51	48	51
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	67	34	35	33	35

20 ^o El copolímero sustituido con sulfolaniloxipropilo del ejemplo 5.

^{oo} No es un tensioactivo de la invención

25 ^{ooo} Por 100 partes en peso de poliol contenido en la Formulación A de espuma de la Tabla I.

30 Como lo indican los resultados del ejemplo 6 y experiencia K-1 expuestos en la Tabla II, la espuma que contiene retardador de llama, estabilizada con el Tensioactivo A modificado con sulfolaniloxipropilo, de la invención, presentó una magnitud de combustión sustancialmente menor que la

1 de la espuma producida con Tensioactivo AA sin modificar,
 que por lo demás es un estabilizador excelente para espuma
 flexible de uretano con poliéter. Los resultados de los ejem-
 5 plos 7 a 9 indican además que la espuma correspondiente, con
 sustancialmente la misma baja magnitud de combustión (apro-
 ximadamente 50,8 mm) se proporciona también a concentracio-
 nes relativamente bajas de Tensioactivo A.

EJEMPLOS 10 y 11

10 Según estos ejemplos se hizo una determinación de
 potencia del Tensioactivo A. Además del tensioactivo los otros
 componentes de la mezcla de reacción productora de espuma
 fueron según se identifican en la siguiente Tabla III.

15 TABLA III - FORMULACION B DE ESPUMA

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Poliéter-poliol que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 46, producido a partir de glicerina, dipropilenglicol, óxido de propileno y óxido de etileno	100
Tolilendiisocianato [⊕]	57
Agente de soplado	
Agua	4,85
25 Triclorofluorometano	15,0
Dimetiletanolamina	0,35
Octoato estannoso	0,3
Tensioactivo A	variable ^{⊕⊕}

⊕ Según se define en la ⊕ de la Tabla I.

30 ⊕⊕ Veáanse en la Tabla IV las proporciones específicas empleadas.

1 Como se indica, la Formulación B de espuma contiene 4,85 partes en peso de agua por 100 partes en peso de reactivo de poliol. Este sistema es usualmente más difícil
5 de estabilizar que las formulaciones más usuales que contienen menos agua, y por tanto proporciona un ensayo relativamente sensible de la potencia del tensioactivo. Como espuma de control (experiencia K-2) se empleó el antes identificado Tensioactivo AA sin modificar, como componente tensioactivo de la Formulación B de espuma, en vez del Tensioactivo
10 A. Los resultados de estas preparaciones de espuma se dan en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

<u>Ejemplo</u>	-	10	11
<u>Experiencia de control</u>	K-2	-	-
<u>Tensioactivo</u>	AA [*]	A ^{**}	A ^{**}
Partes en peso ^{***}	0,6	0,6	1,0
<u>Subida, mm</u>	300	302	316
<u>Respirabilidad, lN/min</u>	147	127	99
<u>Aplastamiento superior, mm</u>	10	8	3

* No es un tensioactivo de la invención.

** Según se describe en el ejemplo 5.

*** Por 100 partes en peso de poliol contenido en la Formulación B de espuma de la Tabla III.

25 Los datos de la Tabla IV indican que, como está reflejado tanto por la altura de subida de la espuma como por el relativamente pequeño aplastamiento superior, el Tensioactivo A modificado con sulfolaniloxipropilo de la invención, es un potente estabilizador de la espuma flexible de uretano con poliéter. La comparación de los resultados del ejemplo
30

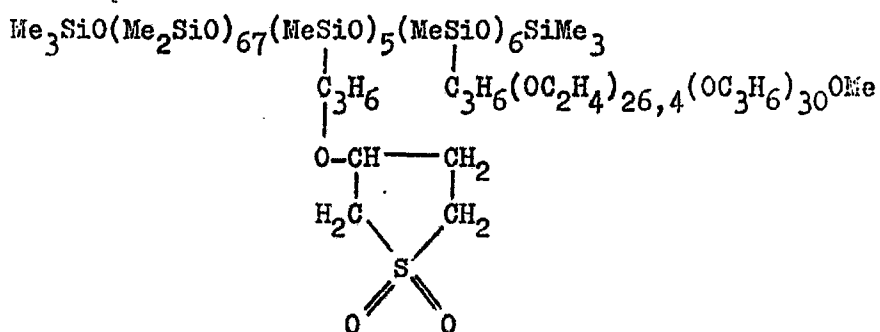
1 10 y experiencia K-2, donde las respectivas concentraciones
de tensioactivo eran 0,6 p/p, muestra que la potencia del
Tensioactivo A se compara favorablemente con la del Tensioac-
5 tivo AA, en el que el esqueleto de polisiloxano está susti-
tuido con grupos metilo solamente.

EJEMPLO 12

Preparación del Tensioactivo B

10 En esta preparación, el Fluido II de Si-H modifi-
cado con Q, del anterior ejemplo 2, se hizo reaccionar con
un poliéter que tenía sustancialmente la misma composición
media empleada en la preparación del Tensioactivo A del ejem-
plo 5. El poliéter (74,3 gramos, 0,025 moles) se combinó pri-
mero con tolueno (100 ml) y se deshidrató como se describe
15 en el ejemplo 5. Luego se añadieron a la solución caliente
tolueno adicional (25 ml), Fluido II de Si-H modificado con
Q, en cantidad de 22,2 gramos, correspondiente a 0,02 equi-
valentes molares de Me(H)SiO, y aproximadamente 0,4 ml de
una solución al 4 por ciento en peso de ácido cloroplatíni-
co hexahidratado en dimetoxietano. La mezcla de reacción se
20 hizo transparente en aproximadamente dos minutos. Después
de haber reanudado el calentamiento durante aproximadamente
30 minutos, el Si-H residual era aproximadamente 0,6 cc
H₂/0,5 ml de muestra. La mezcla de reacción se volvió a ca-
25 talizar con 0,3 ml de dicha solución de ácido cloroplatíni-
co, así como con solución reducida de catalizador de platino.
Tras un período total de calentamiento de aproximadamente
tres horas, se dejó agitar la mezcla durante la noche a tem-
peratura ambiente. Al final de este período el Si-H residual
30 era 0,25 ml H₂/0,5 ml de muestra. Tras tratamiento con bicar-

1 bonato sódico, coadyuvante de filtración y carbón vegetal
 activo, filtración a presión y arrastre bajo vacío, se recuperó
 5 un producto líquido oscuro transparente (87,2 gramos). El producto
 comprende un copolímero de polimetilsiloxano-poli(oxietileno-oxipropileno)
 sustituido con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo al que, en base a la composición media
 normalizada de Fluido II de Si-H modificado con Q, se asigna
 la composición media:



El producto de este ejemplo se denomina aquí Tensioactivo B.

EJEMPLO 13

20 En este ejemplo se empleó Tensioactivo B como componente estabilizador de espuma de la Formulación A de espuma (Tabla I), en vez de Tensioactivo A. También se dispuso de una espuma de control (experiencia K-3) estabilizada con el Tensioactivo AA antes descrito. En ambas preparaciones la
 25 concentración de los respectivos tensioactivos presentes en la Formulación A de espuma estaba al mismo nivel (0,6p/m). Los resultados se dan en la siguiente Tabla V.

30

1

TABLA V

	<u>Ejemplo</u>	-	13
	<u>Experiencia de control</u>	K-3	-
	<u>Tensioactivo</u>	AA [⊕]	B ^{⊕⊕}
5	<u>Subida, mm</u>	180	180
	<u>Respirabilidad, lN/min</u>	96	85
	<u>Magnitud de combustión, mm</u>	88	45
	<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	62,3	27,3

⊕ No es un tensioactivo de la invención.

⊕⊕ Según se describe en el ejemplo 12.

Los resultados de la Tabla V demuestran de nuevo que, respecto a la estabilización de espuma flexible de uretano con poliéter, que contiene un retardador de llama, los copolímeros modificados con sulfolaniloxipropilo, de la invención, no solo son capaces de estabilizar tal espuma, sino que además permiten formar una espuma de magnitud de combustión marcadamente reducida.

15

EJEMPLO 14

20

Según este ejemplo, la potencia del Tensioactivo B se evaluó por empleo del mismo como componente tensioactivo de la Formulación B de espuma (Tabla III), en vez de Tensioactivo A. También se dispuso de una espuma de control (experiencia I-4) estabilizada con el Tensioactivo AA, antes descrito. En ambas preparaciones, la concentración de los respectivos tensioactivos presentes de la Formulación B de espuma estaba al mismo nivel (0,6p/p). Los resultados se dan en la siguiente Tabla VI.

25

30

TABLA VI

<u>Ejemplo</u>	-	14
<u>Experiencia de control</u>	K-4	-
<u>Tensioactivo</u>	AA ^φ	B ^{φφ}
<u>Subida</u> , mm	279	302
<u>Respirabilidad</u> , lN/min	170	159
<u>Anlastamiento superior</u> , mm	-	<13

^φ No es un tensioactivo de la invención.

^{φφ} Según se describe en el ejemplo 12.

Los datos de la Tabla VI indican que el Tensioactivo B de la invención también tiene buena potencia, como lo refleja en particular la altura de subida de la espuma.

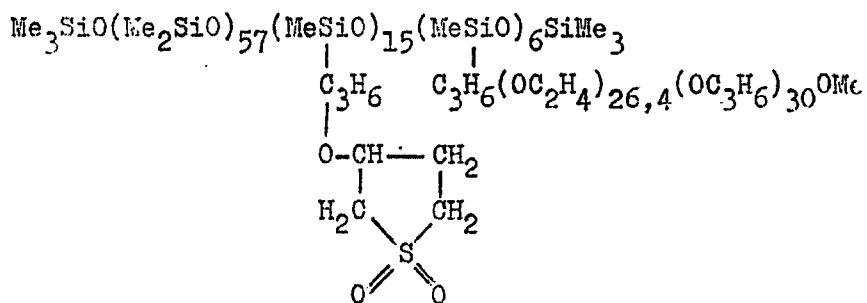
EJEMPLO 15

Preparación de Tensioactivo C

En esta preparación se hizo reaccionar Fluido III de Si-H modificado con Q, del anterior ejemplo 3, con un exceso estequiométrico (aproximadamente 30 por ciento en moles) de sustancialmente el mismo reaccionante de poliéter empleado en la preparación del Tensioactivo A del ejemplo 5.

El poliéter (44,8 gramos, 0,0151 moles) se combinó con un volumen igual de tolueno y, tras añadir dos gotitas de ácido acético, la solución se seco eliminando por destilación aproximadamente 3,0 ml de tolueno acuoso por la cabeza. Luego se añadió una solución (40 ml de volumen total) de Fluido III de Si-H modificado con Q (16,1 gramos o aproximadamente 0,0117 moles de MeHSiO), en tolueno, a la solución caliente de poliéter deshidratado (95°C), seguida por adición de aproximadamente 0,20 ml de solución de catalizador de platino reducido. Se continuó la reacción, volviendo a catalizar

1 con 0,2 ml de una solución al 4 por ciento en peso de ácido
 2 cloroplatínico hexahidratado en dimetoxietano, hasta que el
 3 Si-H residual se redujo a 0,4 ml de H₂ por 0,5 ml de muestra.
 4 Este producto se neutralizó también con bicarbonato sódico,
 5 se trató con coadyuvante de filtración, carbón vegetal acti-
 6 vo, se filtró a presión y se arrastró bajo vacío. El produc-
 7 to líquido (52,6 gramos) comprende un copolímero de polime-
 8 tilsiloxano-poli(oxietileno-oxipropileno)sustituído con
 9 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo, al cual, en base a la composi-
 10 ción media del esqueleto de polisiloxano del Fluido III de
 11 Si-H, se asigna una composición media correspondiente, con-
 12 cretamente:



15 El producto de este ejemplo se denomina aquí Tensioactivo C.

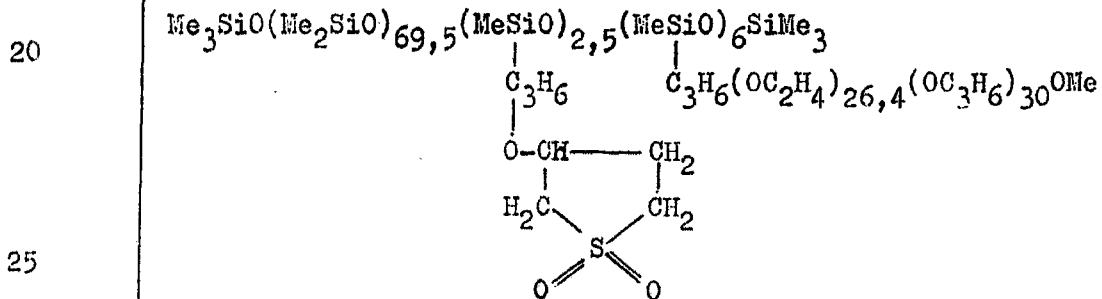
EJEMPLO 16

Preparación del Tensioactivo D

25 En esta preparación se hizo reaccionar Fluido IV
 26 de Si-H modificado con Q, del anterior ejemplo 4, con sustan-
 27 cialmente el mismo reaccionante de poliéter empleado en la
 28 preparación del Tensioactivo A del ejemplo 5. El poliéter
 29 (111,5 gramos, 0,0375 moles) se combinó con 110 ml de tolu-
 30 no y cuatro gotitas de ácido acético, y luego se secó por

**POOR
QUALITY**

1 destilación azeotrópica de 25 ml de tolueno-agua, por la ca-
 beza. Mientras la solución de poliéter secada estaba a 96°C se
 le añadieron: Fluido IV de Si-H (27,0 gramos, correspondien-
 tes a aproximadamente 0,026 moles de MeHSiO); tolueno (apro-
 ximadamente 30 ml); y 0,2 ml de solución de catalizador de
 5 platino reducido. La mezcla de reacción se hizo transparen-
 te rápidamente, y tuvo lugar un efecto exotérmico hasta 100°C.
 Tras calentamiento durante aproximadamente 3 horas, el ensa-
 yo normalizado de Si-H residual proporcionó 0,7 ml de H₂ por
 10 0,5 ml de muestra. Se interrumpió el calentamiento y se tra-
 tó la mezcla con bicarbonato sódico, coadyuvante de filtra-
 ción y carbón vegetal activado. Tras filtración a presión y
 arrastre bajo vacío, se obtuvo un producto líquido oscuro
 transparente (123,5 gramos). Este producto comprende un co-
 15 polímero de polimetilsiloxano-poli(oxietileno-oxipropileno)
 sustituido con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo al que, en base
 a la fórmula empírica media del Fluido IV de Si-H modificado
 con O, se asigna la composición media:



El producto de este ejemplo se denomina aquí Tensioactivo D.

EJEMPLOS 17 y 18

30

En estos ejemplos se emplearon los Tensioactivos

1 C y D de los ejemplos 15 y 16, respectivamente, como compo-
nente de tensioactivo de la Formulación A de espuma que con-
tiene retardador de llama (Tabla I), en vez del Tensioacti-
vo A. Como espuma de control (experiencia K-5) se empleó el
5 Tensioactivo AA, antes descrito, que es un copolímero de po-
limetilsiloxano-poli(oxietileno-oxipropileno) sin modificar.
En cada preparación de espuma se usaron los respectivos ten-
sioactivos en la misma concentración, concretamente 0,6 p.p.p.
Los resultados se dan en la siguiente tabla VII.

TABLA VII

<u>Ejemplo</u>	-	17	18
<u>Experiencia de control</u>	K-5	-	-
<u>Tensioactivo</u>	AA [⊙]	C ^{⊙⊙}	D ^{⊙⊙⊙}
15 <u>Subida, mm</u>	183	178	185
<u>Respirabilidad, lN/min</u>	102	167	93
<u>Magnitud de combustión, mm</u>	104	64	53
<u>Tiempo de combustión, segun- dos</u>	65,3	41,3	34,2

20 [⊙] No es un tensioactivo de la invención.

^{⊙⊙} Según se describe en el ejemplo 15.

^{⊙⊙⊙} Según se describe en el ejemplo 16.

25 Los resultados de la Tabla VII demuestran de nuevo
la extraordinaria propiedad de los copolímeros que llevan
sulfolanilo, de la invención, para permitir la formación de
espuma flexible de uretano que contiene retardador de llama,
de magnitud de combustión significativamente reducida.

EJEMPLOS 19 y 20

30 En estos ejemplos se evaluó la potencia de los Ten-

1 sioactivos C y D de la invención, empleándolos como respec-
 5 tivos componentes tensioactivos de la Formulación B de es-
 puma sin retardo de llama (Tabla III), en vez del Tensioac-
 tivo A. También se dispuso de una espuma de control (expe-
 riencia K-6) estabilizada con el Tensioactivo AA, antes des-
 crito. En cada preparación de espuma, la concentración de
 los respectivos tensioactivos presentes en la Formulación B
 de espuma estaba al mismo nivel (0,6 p/p).

 Los resultados se dan en la siguiente Tabla VIII.

10

TABLA VIII

<u>Ejemplo</u>	-	19	20
<u>Experiencia de control</u>	K-6	-	-
<u>Tensioactivo</u>	AA [*]	C ^{**}	D ^{***}
15 <u>Subida, mm</u>	274	244	290
<u>Respirabilidad, lN/min</u>	130	147	127
<u>Aplastamiento superior, mm</u>	-	> 25 ^{****}	< 13

^{*} No es un tensioactivo de la invención.

^{**} Según se describe en el ejemplo 15.

20 ^{***} Según se describe en el ejemplo 16.

^{****} Espuma algo basta.

 Los resultados de la Tabla VIII indican que aunque
 25 la potencia del Tensioactivo C es aceptable, la potencia del
 Tensioactivo D era particularmente extraordinaria desde el
 punto de vista de tanto la subida de espuma como un bajo gra-
 do de sedimentación (aplastamiento superior).

EJEMPLOS 21 a 24

30 En estos ejemplos se emplearon los Tensioactivos
 A, B, C y D de la invención antes descritos, como respecti-

1 vos componentes estabilizadores de espuma de una formulación
de uretano flexible con poliéster, que contenía fosfato de
tris(2,3-dicloropropilo) como retardador de llama. Los com-
ponentes y las proporciones relativas de la mezcla de reac-
5 ción, denominada aquí Formulación C de espuma, son como se
expone en la siguiente Tabla IX.

TABLA IX - FORMULACION C DE ESPUMA

	<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
10	Polieter-poliol que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 46, producido haciendo reaccionar glicerina, óxi- do de propileno y óxido de estileno	100
	Tolilendiisocianato (Índice 105) [⊕]	48,4
15	Agua	4
	Eter bis [2-(N,N-dimetilamino)etilico] empleado como solución al 70 por ciento en peso en dipropilenglicol	0,1
	Octoato estannoso	0,25
2	20 Fosfato de tris(2,3-dicloropropilo)	12,5
	Tensioactivo A, B, C ó D	0,6

[⊕] Según se identifica en la nota [⊕] de la Tabla I.

25 Los resultados de estas preparaciones de espuma se dan en la siguiente Tabla X.

	<u>TABLA X</u>			
<u>Ejemplo</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
<u>Tensioactivo</u>	A	B	C	D
<u>Subida, mm</u>	170	168	152	170
30 <u>Respirabilidad, lN/min</u>	52	130	127	113
<u>Magnitud de combustión, mm</u>	52	83	54	94
<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	51,8	71,7	52,0	84,7

1 Como lo indican los resultados de esos ejemplos,
las muestras de las espumas flexibles de uretano con polié-
ter producidas con fosfato de tris(2,3-dicloropropilo) como
retardador de llama, y estabilizadas con los copolímeros mo-
5 dificados con sulfolaniloxipropilo de la invención, tenían
magnitudes de combustión menores que 102 mm, y tan bajas co-
mo aproximadamente 53 mm. Aunque no se realizó como control
con esta serie de preparaciones de espuma, se observa que
cuando el antes descrito copolímero de polimetilsiloxano-po-
10 li(oxietileno-oxipropileno) sin modificar, aquí denominado
Tensioactivo AA, se emplea como componente estabilizador de
espuma en la Formulación C de espuma, también a 0,6 partes
por 100 partes de polioli, las muestras de los productos de
espuma tienen magnitudes de combustión medias sustancialmen-
15 te mayores (p. ej. aproximadamente 152 mm).

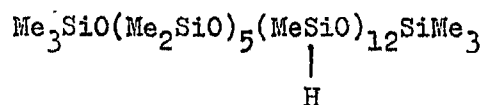
EJEMPLO 25

20 Este ejemplo describe un copolímero de polimetil-
siloxano-poli-oxietileno modificado con sulfolaniloxipropilo
ilustrativo de la invención, aquí designado Tensioactivo E,
que tiene particular utilidad para formar espuma flexible de
uretano con poliéster, incluyendo espuma producida con un re-
tardador de llama.

A. Preparación del reaccionante de Si-H

25 A un matraz de reacción de un litro de capacidad,
de tres cuellos, provisto de un agitador mecánico, termóme-
tro y escape de nitrógeno, se añadieron los siguientes reac-
cionantes y catalizador: (1) hexametildisiloxano en una can-
tidad de 64,95 gramos (0,4 moles), correspondiente a 0,8 mo-
30 les de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$; (2) tetrámero de dimetilsiloxano cíclico

1 en una cantidad de 148,3 gramos, correspondiente a 2 moles
 de $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$; (3) hidruro de metilsiloxano polímero en una
 cantidad de 288,6 gramos, correspondiente a 4,8 moles de
 5 $\text{MeHSiO}_{2/2}$; y (4) catalizador de ácido sulfúrico concentrado,
 en una cantidad de 6 gramos. La mezcla de reacción se agitó
 a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas. La
 mezcla de reacción equilibrada se neutralizó luego con exce-
 so de bicarbonato sódico y, tras agitar una hora, el produc-
 to se filtró a presión. En base a las proporciones relativas
 10 de reaccionantes (1)-(3), normalizadas a dos moles de $\text{Me}_3\text{SiO}_{2/2}$,
 la composición media del hidruro de polimetilsiloxano equi-
 librado es:



15 y el contenido teórico de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ es 57,5 por ciento en pe-
 so. El análisis del producto para determinar el hidrógeno si-
 lánico proporcionó 212 cc H_2 /gramo, correspondientes a un con-
 tenido hallado de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$ de 56,8 por ciento en peso.

20 B. Preparación de Tensioactivo E

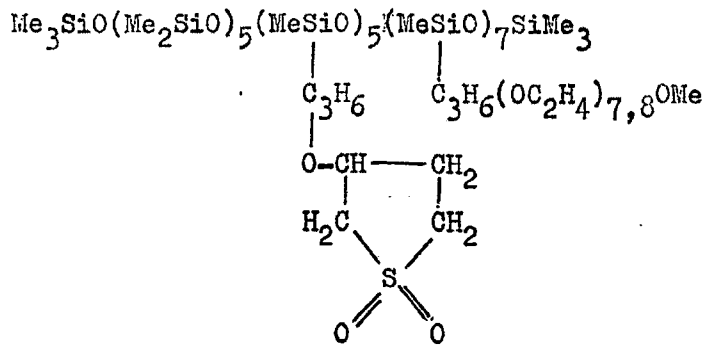
En esta preparación, un matraz de reacción provis-
 to de un agitador mecánico, termómetro, escape de nitrógeno,
 cabeza de destilación y receptor, se cargó con:

25 (1) El hidruro de polimetilsiloxano bloqueado en
 los extremos con trimetilsiloxi, equilibrado, preparado como
 se describe en la parte (A) de este ejemplo, en una cantidad
 de 20,9 gramos (0,017 moles), correspondiente a 0,2 equivalen-
 tes molares de $\text{Me}(\text{H})\text{SiO}$.

30 (2) Aliloxisulfolano en una cantidad de 18,3 gra-
 mos (0,104 moles); y

1 (3) Un éter polioxietilónico iniciado con alco-
hol alílico y rematado con metilo, que tenía un contenido de
alilo de 9,8 por ciento en peso, en base al cual el peso mo-
lecular medio es aproximadamente 418, y la composición media
5 se toma como $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7,8}\text{OMe}$. Este poliéter se usó
en una cantidad de 60,4 gramos (aproximadamente 0,145 moles).

Las respectivas cantidades de reaccionantes (2)
y (3) incluyen aproximadamente 25 por ciento en moles en ex-
ceso respecto a la reacción estequiométrica deseada, que era
10 efectuar la reacción de (2) y (3) con el contenido de Si-H
del reaccionante (1) en una proporción molar de 5:7, respec-
tivamente. Tras la adición de tolueno (50 ml), la mezcla de
reacción se agitó y calentó a 77°C, seguido por adición de
0,2 ml de solución de catalizador de platino reducido. La me-
15 zcla de reacción se calentó (93-113°C) y se volvió a catali-
zar cuatro veces, durante un período de aproximadamente tres
horas, y luego se agitó durante la noche a temperatura ambien-
te. Al final de este período el Si-H residual se había redu-
cido a 0,5 cc de hidrógeno por 0,5 ml de muestra. El produc-
20 to de reacción se neutralizó con bicarbonato sódico, se tra-
tó con coadyuvante de filtración y carbón vegetal activado,
seguido por filtración a presión y arrastre bajo vacío. El
producto líquido (94,2 gramos) comprende un copolímero de
polioxietileno sustituido con 3-(sulfolan-3-iloxi)propilo,
25 al que, en base a la composición media de reaccionante de
Si-H(1) y la estequiometría deseada antes indicada, se asigna
la composición media:



El producto de este ejemplo se denomina aquí Tensioactivo E.

EJEMPLO 26

Según este ejemplo se preparó espuma flexible de uretano a base de poliéster polioliol, que contenía un retardador de llama, empleando el Tensioactivo E del ejemplo 25 como estabilizador de espuma. La composición de la mezcla de reacción formadora de uretano (Formulación D de espuma) era como sigue:

TABLA XI - FORMULACION D DE ESPUMA

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
Tensioactivo E	0,35
Poliéster-polioliol [†]	100
N-etilmorfolina	1,9
Hexadecildimetilamina	0,3
25 Agua	3,6
Tolilendiisocianato (Índice 105) ^{††}	45
Fosfato de tris (2-cloroetilo)	7,0

[†] El poliéster-polioliol empleado era una resina de poliéster disponible comercialmente, producida a partir de ácido adipico, dietilenglicol y trimetilolpropano en proporción molar

30

1 de aproximadamente 1:1:0,2. Este poliéster tiene un índice
de hidroxilo de aproximadamente 50 a 56, un peso molecular
de aproximadamente 2.000, un índice de ácido no mayor de 2,
5 y una viscosidad de aproximadamente 17.000 centistokes a
aproximadamente 25°C. Este poliéster concreto se conoce como
"Witco Fomrez N° 50" (Witco Chemical Corporation).

☐☐ Según se define en la nota ☐ de la Tabla I de la presen-
te.

10 La espuma se preparó según el método siguiente:
el tensioactivo, catalizadores de amina y agua se mezclaron
previamente en un vaso de precipitados de 50 mililitros. El
reaccionante de poliéster-poliol se pesó en un recipiente
tarado de 946 cm³ de capacidad. El retardador de llama [Fos-
15 fato de tris (2-cloroetilo)] y reaccionante de toliendiiso-
cianato se introdujeron también en el recipiente por pesada,
y se mezclaron con una espátula hasta homogeneidad, Se si-
guió mezclando en una prensa de taladro provista de una héli-
ce doble de tipo marino, de tres aspas, de aproximadamente
20 76 mm. de diámetro. El mezclado en la prensa de taladro se
efectuó a 1000 revoluciones por minuto durante ocho segun-
dos. Luego se añadió la mezcla previa de tensioactivo, cata-
lizador y agua, y se continuó mezclando durante siete segun-
dos adicionales. La mezcla de reacción se vertió en una caja
de cartón de 304,8 mm x 304,8 mm x 304,8 mm, se dejó subir y
25 luego se curó durante aproximadamente 30 minutos a 130°C. Se
prepararon muestras del producto de espuma para determina-
ciones de propiedades físicas y de inflamabilidad.

30 También se formó una espuma de control (experien-
cia K-7) empleando los componentes de Formulación D de espuma y
el método anterior, salvo en que en vez de Tensioactivo E

1 de la invención el componente estabilizador de espuma, aquí
denominado Tensioactivo BB, era del tipo descrito en la pa-
tente de los EE.UU. n.º 3.793.360 y dos divisiones de la mis-
ma, concretamente las patentes de los EE.UU. n.º 3.793.300 y
5 3.833.512. El Tensioactivo BB, que es un excelente estabili-
zador de espuma flexible de uretano con poliéster, producida con
retardador de llama, está constituido por:

(a) 52 por ciento en peso de un polímero de sili-
cona orgánica que contiene unidades $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2$
10 $\text{H}_4\text{O})_7,7$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{Me})\text{O}_{2/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, en proporción molar de 1:1:0,9,
respectivamente.

(b) 10,4 por ciento en peso de un tensioactivo
orgánico no iónico en el que la parte hidrófoba es una mez-
cla de alcoholes C_{11-15} y la hidrófila es óxido de etileno,
15 siendo nueve el número medio de unidades de oxietileno por
mol de parte hidrófoba;

(c) 15,6 por ciento en peso de aceite de tall; y

(d) 21 por ciento en peso de hexilenglicol.

En la experiencia de control, las proporciones relativas de
20 ingredientes de la Formulación D de espuma eran como se dan
en la Tabla XI, salvo porque el Tensioactivo BB estaba pre-
sente en cantidad de una parte por 100 partes en peso del
reaccionante de poliéster-poliol, correspondiente a 0,52 par-
tes del componente polímero de silicona orgánica (a).

25 Los resultados de estas preparaciones de espuma se
dan en la siguiente Tabla XII.

TABLA XII

<u>Ejemplo</u>	-	26
<u>Experiencia de control</u>	K-7	-

3 30

TABLA XII (Continuación)

1	<u>Tensioactivo</u>	BB [⊙]	E ^{⊙⊙}
	<u>Subida, mm</u>	152	140
	<u>Respirabilidad, lN/min</u>	42	20
	<u>CPC</u>	18/20	18/20
5	<u>Densidad, kg/m³</u>	30,6	33,5
	<u>Magnitud de combustión, mm</u>	56	28
	<u>Tiempo de combustión, segundos</u>	48	27

⊙ No es un tensioactivo de la invención.

⊙⊙ Según se describe en el ejemplo 25.

10 Por los datos de la Tabla XII es evidente que los copolímeros polimetilsiloxano-polióxietileno que llevan sulfolanilo, abarcados en la presente invención, según se ilustran por el Tensioactivo E, permiten la formación de espuma flexible de uretano con poliéster, que contiene retardador de llama, de baja magnitud de combustión, sin necesidad de incorporar unidades de silicato inorgánico (SiO_{4/2}) en la redícula del polímero, como en el caso del Tensioactivo BB de control.

20 EJEMPLO 27

En este ejemplo se hizo una determinación de potencia del Tensioactivo E, usando una Formulación E de espuma sin retardo de llama, cuya composición es como sigue:

TABLA XIII - FORMULACION E DE ESPUMA

25	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Tensioactivo E	0,35
	Poliéster-poliol [⊙]	100
	N-etilmorfolina	1,9
	Hexadecildimetilamina	0,3
30	Agua	5,0

TABLA XIII (Continuación)

1 Tolilendiisocianato^{⊕⊕} 59,4

⊕ Según se define en la nota ⊕ de la Tabla XI.

⊕⊕ Según se define en la nota ⊕ de la Tabla I.

5 También se preparó una espuma de control (experiencia K-8) empleando el tensioactivo BB, antes identificado, en concentración de una parte en peso por 100 partes de noliéster-poliol, correspondiente a 0,52 p/p del componente de silicona orgánica del mismo. Las espumas se prepararon siguiendo sustancialmente el método de formación de espuma
10 antes descrito en el ejemplo 26, salvo en que no se usó retardador de llama. Los resultados se dan en la siguiente Tabla XIV

TABLA XIV

	<u>Ejemplo</u>	-	27
15	<u>Experiencia de control</u>	K-8	-
	<u>Tensioactivo</u>	BB [⊕]	E ^{⊕⊕}
	<u>Subida, mm</u>	226	226
	<u>Respirabilidad, lN/min</u>	28	17
	<u>Densidad, kg/m³</u>	22,7	21,3
20	<u>CPC</u>	16/18	12/14
	<u>Anlastamiento superior, mm</u>	nada	nada

⊕ No es un tensioactivo de la invención.

⊕⊕ Según se describe en el ejemplo 25.

25 Los resultados de la Tabla XIV demuestran que el Tensioactivo E, ilustrativo de la invención, también tiene excelente potencia como estabilizador de espuma de uretano con poliéster sin retardo de llama

30

1

REIVINDICACIONES

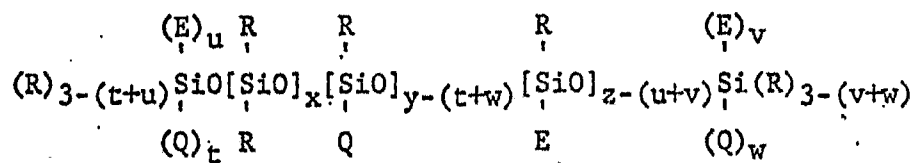
5

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:

10

1.ª.- Procedimiento para producir espuma de poliuretano, que comprende hacer reaccionar y formar espuma una mezcla de reacción que contiene: (a) un reaccionante de polioliol orgánico que comprende un polieter-polioliol o un poliester-polioliol que tiene una media de al menos dos grupos hidroxilo por molécula; (b) un reaccionante de poliisocianato orgánico que tiene al menos dos grupos isocianato por molécula; (c) un agente de expansión; (d) un catalizador que comprende una amina terciaria; y (e) un estabilizador de espuma que comprende un copolímero de polisiloxano-polioxi alcoholeno que tiene la composición media:

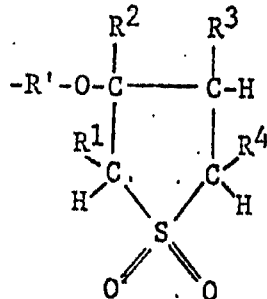
20



25

donde: R es alcoholilo que tiene de uno a diez átomos de carbono; \underline{t} , \underline{u} , \underline{v} , \underline{w} , la suma $\underline{t+u}$ y la suma $\underline{v+w}$ son independientemente cero o uno, y cada una de las sumas $\underline{t+w}$ y $\underline{u+v}$ es independientemente cero, uno o dos; Q es un grupo sulfonilalcoholilo que tiene la fórmula

30



1
5
10
15
20
25

donde $-\text{R}^1-$ es un grupo alcohileno 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 carbono; y, cuando el reaccionante (a) comprende un poliéter polioliol, x tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 200, y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, y E es un bloque de polioxialcohileno cuyo contenido medio de polioxialcohileno está constituido por de aproximadamente 20 a aproximadamente 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno; y, cuando el reaccionante (a) comprende un poliéster polioliol, x es cero o un número positivo que tiene un valor medio de hasta aproximadamente 20, y tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, z tiene un valor medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, y E es un bloque de polioxialcohileno cuyo contenido medio de polioxialcohileno está constituido por al menos 75 por ciento en peso de unidades de oxietileno.

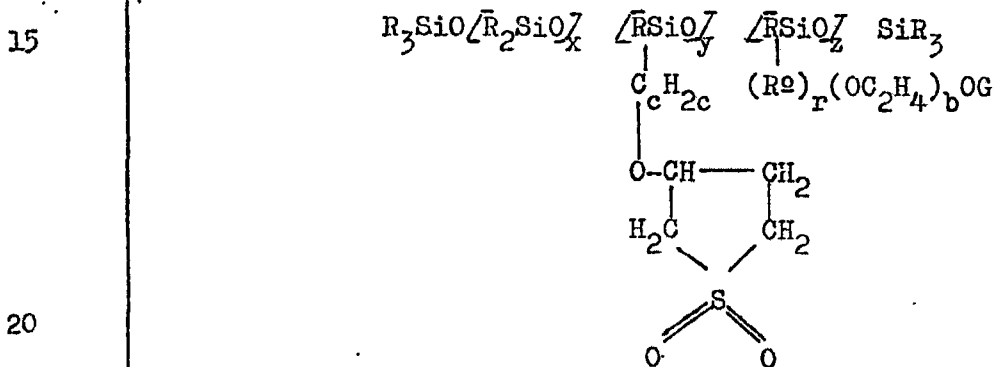
2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que dicha mezcla de reacción contiene un retardador orgánico de llama, como componente adicional de la misma.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el reaccionante de polioliol orgánico (a) es un po-

30

1 copolímero del componente (e), R es metilo, c es tres, r es
 uno, R^o es -C₃H₆-, G comprende un grupo hidrocarbonado mono-
 valente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, el valor me-
 5 dio de x es de aproximadamente 20 a aproximadamente 100, el
 valor medio de y es de aproximadamente 2 a aproximadamente
 30, y el valor medio de z es de aproximadamente 2 a aproxi-
 madamente 10.

5^a.- Un procedimiento, según la reivindicación 1^a,
 en el que el reaccionante de poliol orgánico (a) es un po-
 10 liéster-poliol que contiene una media de al menos dos gru-
 pos hidroxilo por molécula, el agente de expansión (c) com-
 prende agua, y el copolímero del componente (e) es un copo-
 límero de polisiloxano-polioxiatileno que tiene la composi-
 ción media:



en donde: R es un grupo alcohol que tiene de uno a cuatro
 átomos de carbono; c es un número entero que tiene un valor
 de 2 a 6; R^o comprende un grupo alcoholeno bivalente de 2
 25 a 6 átomos de carbono de los cuales un átomo de carbono es-
 tá unido a silicio; G es un remate orgánico; r es cero o
 uno; b tiene un valor medio de aproximadamente 3 a aproxi-
 madamente 30; x es cero o un número positivo que tienen un
 valor medio de hasta aproximadamente 20; y tiene un valor
 30 medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30.

1 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que la mezcla de reacción contiene adicionalmente un
agente retardador de la llama y en la fórmula del copolíme-
ro del componente (e), R es metilo, c tiene un valor de
5 tres, r es uno, R^o es -C₃H₆-, G comprende un grupo hidro-
carbonado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbo-
no y los valores de x, y y z están dentro de los intervalos
establecidos con la condición de que el peso medio del co-
polímero atribuible a -C₃H₆(OC₂H₄)_bOG es de aproximadamen-
10 te 50 a aproximadamente 85% en peso.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª
en el cual x en dicho copolímero es un número positivo.

8ª.- Procedimiento para producir espuma de poliuretano.

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

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

Madrid, 26. MAY 1977

P.A. **Alberto de Elzaburu**
Por Poder

