



28 FEB

PATENTE DE INVENCION

=====

I.C.I. Case No. D. 19098.

337363

Memoria Descriptiva

sobre:

337363

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN POLIOL DE POLIÉTER"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a materiales
polímeros y, de una forma más particular, a polioles
de poliéter y a los procedimientos a seguir para su
preparación.

5. Ya se ha propuesto el manufacturar

28 FEB. 1967

- 2 -

337363



5. polioles de poliéter haciendo reaccionar óxidos de alquileno con aminas primarias o secundarias que contengan dos o más átomos de hidrógeno activo. La reacción sin catalizar continuará normalmente hasta el grado de que se reemplacen todos los átomos de hidrógeno unidos a los nitrógenos amino por residuos de óxido de alquileno que den aminas terciarias de hidroxialquilo. No obstante, a menos que estas aminas terciarias sean fuertemente básicas la reacción no
10. proseguirá con facilidad más allá sin añadir un catalizador que promueva la reacción de los grupos finales hidroxialquilo con el óxido de alquileno. Los catalizadores más apropiados para la reacción son los materiales alcalinos como es el hidróxido de potasio,
15. pero en muchos casos se experimentan dificultades para lograr que el catalizador se disuelva en la amina antes de comenzar a añadir óxido de alquileno. Si el catalizador no se disuelve completamente no podrá ejercer su función de acelerar la reacción entre el
20. óxido de alquileno y el producto de la reacción de la amina de grupos finales hidroxilos con el óxido de alquileno y, además, el producto de reacción pueden contaminarse con subproductos indeseados como resultado de que ocurre una reacción entre el catalizador
25. y el óxido de alquileno solo. Se han propuesto varios métodos para vencer esta dificultad que normalmente han exigido un procedimiento de oxialquilación más complicado.



- 3 -
337363

- El presente invento proporciona un procedimiento para la manufactura de un poliol de poliéter que comprende el reaccionar un óxido de alquileno con una mezcla de una amina primaria o secundaria que contenga al menos dos átomos de hidrógeno activo en la molécula y un alcohol polihídrico simple que a 120°C se halla en estado líquido.
- 5.
- Se ha averiguado que el procedimiento del presente invento vence la dificultad mencionada anteriormente, continuando la reacción de oxialquilación con gran suavidad. Aún más, en muchos casos se ha descubierto que los productos se pueden manejar con más facilidad que los productos elaborados mediante aminas de oxialquilación solamente. En particular,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- aque aquellos productos elaborados con mezclas de oxialquilación de aminas aromáticas y alcoholes polihídricos simples tienen normalmente viscosidades mucho más bajas que las aminas aromáticas oxialquiladas de índice de hidroxilo similar, por si solas. Esta viscosidad inferior puede obtenerse mezclando poliéteres a base de aminas con alcohol polihídrico a base de poliéteres mezclados a partir de precursores mezclados y obtener así los beneficios de las condiciones mejoradas de preparación expuestas anteriormente.
- Los óxidos de alquileno que se pueden usar en el procedimiento del presente invento comprenden óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y óxido de estireno y las mezclas de los mismos. Si se desea, el óxido de alquileno puede incorporarse en la mezcla de la reacción en más de una etapa, usándose



28 FEB. 1967

- 4 -

337363

un óxido diferente en cada etapa. Así, por ejemplo, se pueden hacer reaccionar primero la mezcla de alcohol polihídrico y compuesto amino con óxido de propileno y después con óxido de etileno.

5. La amina primaria o secundaria que contiene al menos dos átomos de hidrógeno activo en la molécula puede ser un compuesto que contenga al menos un grupo amino primario o al menos dos grupos amino secundarios o puede ser un compuesto en el que ambos grupos se hallen presentes.
10. Se pueden citar como ejemplos de aminas que se pueden oxialquilar según el procedimiento del presente invento las aminas alifáticas como son las butilaminas, bencilamina, ciclohexilamina, piperacina,
15. etilen diamina, hexamtilen diamina, diaminociclohexanos, dietilen triamina y trietilen tetramina. No obstante, el procedimiento es particularmente útil para la oxialquilación de aminas aromáticas, por cuyo término se entienden los compuestos en los que al menos uno de los grupos amino está enlazado directamente a un núcleo aromático. Los compuestos que resultan apropiados comprenden aminas aromáticas que contengan solamente dos átomos de hidrógeno activo como, por ejemplo, anilina, toluidina, anisidinas y fenetidinas
20. pero se consigue una ventaja particular con el procedimiento del presente invento cuando se usan aminas aromáticas que contienen tres o más átomos de hidrógeno activo puesto que éstas son las aminas que dan productos con viscosidades muy elevadas. Se pueden citar
25. como ejemplos de dichas aminas: diaminas de o, m, y
- 30.



28 FEB. 1961

- 5 -

337363

5. p-fenileno, 2,4- y 2,6-tolilen diaminas, diaminoxilenos, 2,4- y 2,5-diaminoanisolas, clorofenilen diaminas, o- y p-aminobencilaminas, 4-aminodifenilamina, 2,6-diaminopiridina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,5- y 1,8-diaminonaftalenos, 2,4,6-triaminotolueno, 4,4'-diaminodifenilamina, 2,4,4'-triaminodifenilmetano, 2,4,4'-triaminodifenil éter y 4,4,4'-triaminotrifenilmetano.

10. Resulta particularmente conveniente emplear ciertas mezclas disponibles en el mercado de aminas aromáticas como son las mezclas de 2,4- y 2,6-tolilen diaminas obtenidas mediante reducción de los productos de dinitración del tolueno. Otras mezclas apropiadas comprenden los productos crudos de reacción de anilina con formaldehído. Estos productos de reacción contienen

15. diaminodifenilmetanos y también polifenil poliaminas que contienen más de dos grupos amino, particularmente triaminas pero también poliaminas de peso molecular más alto. Las proporciones en que las diversas poliaminas se hallan presentes en el producto en crudo dependen en un alto grado de la relación inicial de anilina a formaldehído. Con el fin de producir un diaminodifenilmetano crudo apropiado para uso en el procedimiento del presente invento, es preferible que la proporción

20. molar de anilina con respecto al formaldehído se halle entre 4:1 y 1,2:1 y, preferiblemente, entre 2,5:1 y 1,5:1. Los diaminodifenilmetanos crudos más apropiados contienen de un 50 a un 90% en peso de diaminodifenilmetanos, siendo el resto triaminas y poliaminas de peso molecular más elevado.

25.



- 6 -

28 FEB. 1967

337363

- Para los fines del presente invento el término "alcohol polihídrico simple" debe entenderse refiriéndose a los alcoholes polihídricos monómeros que contienen solamente carbono, hidrógeno y oxígeno.
5. Se pueden citar como ejemplos de tales alcoholes polihídricos que se hallan en estado líquido a 120°C el etilen glicol, propilen glicol, trimetilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, y 2,3-butanodiolos, glicerol, 1,2,3-, 1,2,4- y 1,3,3-
10. butanotrioles, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol y otros hexanotrioles, sorbitol e iditol. Si se desea, se pueden usar mezclas de alcoholes polihídricos apropiados. En general es preferible usar de un 20% a un 70% de alcohol polihídrico basado en el peso
15. total de la amina y alcohol polihídrico, pero en algunos casos resulta apropiado el uso de proporciones más elevadas de hasta el 90%.

- La elección del alcohol polihídrico que se ha de emplear junto con cualquier amina particular está enormemente influenciada por las propiedades que se desee deba poseer el producto de la reacción.
20. Así, cuando la funcionalidad del hidroxilo del producto carezca de importancia o cuando se desee producir un poliol que tenga la viscosidad más baja posible supone una ventaja usar un glicol barato como el etilen glicol.
25. En aquellos casos en que se desee que el producto consista enteramente en materiales que tengan funcionalidades de tre o más, el glicerol sería una buena elección.

28 FEB. 1967

- 7 -
337363

5. Un método para la preparación de mezclas apropiadas para reacción con el óxido de alquileo es mezclar la amina primaria y/o secundaria con el alcohol polihídrico en presencia de agua y un catalizador alcalino y después eliminar el agua de la mezcla calentandola a presión reducida antes de su reacción con el óxido de alquileo. Si se desea, se puede disolver el catalizador en el alcohol polihídrico antes de mezclarlo con la amina.
10. Las condiciones generales de la reacción entre el óxido de alquileo y la mezcla del alcohol polihídrico y el compuesto amino pueden ser las empleadas en técnicas anteriores relativas a la reacción de óxidos de alquileo con compuestos que contienen
15. hidrógeno activo. Así, las temperaturas de 50°C a 150°C, preferiblemente de 90°C a 120°C y las presiones de hasta 5,62 kgs/cm² pueden emplearse apropiadamente. Se pueden emplear con gran ventaja los catalizadores alcalinos como son el hidróxido de potasio, metóxido
20. de sodio o hidróxido de bario. La cantidad de óxido de alquileo empleada en la reacción deberá ser suficiente para formar una composición de polirol de poliéter que tenga el peso molecular medio y el índice de hidroxilo deseados.
25. Después de completa la reacción, el polirol de poliéter puede liberarse del catalizador, si fuera necesario, por procedimientos normales como es la neutralización con un ácido o el tratamiento con carbón o tierras absorbentes naturales o sintéticas o
30. sus mezclas seguido de filtración. Supone una ventaja



- 8 -

28 FEB. 1967

337363

incorporar un antioxidante en el polirol de poliéter en alguna de las etapas de elaboración o de purificación. Los antioxidantes apropiados comprenden los fenoles impedidos estéricamente.

5. Los polioles de poliéter producidos por el procedimiento del presente invento son muy reactivos hacia los isocianatos y son particularmente útiles en la manufactura de materiales de poliuretano celular o no celular, usando, por ejemplo, los procedimientos generales usados en técnicas anteriores. Así, los polioles de poliéter, mezclados si se desea con otros polioles, pueden hacerse reaccionar con poliisocianatos orgánicos en presencia de otro material como son los agentes generadores de gas y otros aditivos tradicionales, si se consideran necesarios.
- 10.
- 15.

- A causa de su elevada reactividad los polioles de poliéter preparados según se describe en esta memoria resultan particularmente apropiados para uso en la manufactura de poliuretanos espumados usando técnicas corrientes como son los procesos de elaboración centralizados y de prepolímeros diversos. Pueden emplearse los agentes normales generadores de gas, por ejemplo agua y/o hidrocarburos fluorados. Aquellos polioles de poliéter que tienen pesos moleculares medios relativamente elevados e índices hidroxilo bajos se pueden usar en la manufactura de espumas flexibles mientras que se pueden usar polioles que tengan índices de hidroxilo más elevados, por ejemplo de 200 - 800 mg. KOH/g. en la manufactura de espumas rígidas. Para este fin resultan particularmente apropiados los polioles de
- 20.
- 25.
- 30.



337363

- poliéter que tengan valores de hidroxilo del orden de 400 - 600 mg. KOH/g. La combinación de elevada reactividad y elevada funcionalidad de hidroxilo hallada en los polioles de poliéter derivados de las aminas primarias o secundarias que tienen cuatro o más átomos de hidrógeno activo los hacen particularmente apropiados como materiales precursores para la manufactura de espuma rígida. Aquellos poliéteres del presente invento derivados de aminas aromáticas como son las tolilen
5. diaminas tienen viscosidades ventajosamente bajas comparadas con las oxialquil aminas en sí del mismo índice de hidroxilo. Las características de viscosidad de los polioles de poliéter son extremadamente importantes en la manufactura de espuma de poliuretano en la que los
10. diversos ingredientes deben mezclarse entre sí rápida y uniformemente.
- 15.

- Los tolilen diisocianatos o diisocianatos de difenilmetano en forma sensiblemente pura o cruda se pueden usar en el proceso de elaboración del poliuretano pero, si se desea, se pueden usar otros poliisocianatos orgánicos. Son particularmente apropiadas las composiciones de diisocianato de difenilmetano crudo que contienen de un 30 a un 90% en peso de diisocianatos de difenilmetano, siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a dos. Tales composiciones pueden obtenerse por la fosgenación de diaminodifenilmetano crudo. Los catalizadores apropiados comprenden las aminas terciarias normales y los compuestos orgánicos de metales como es el estaño. En algunos casos, no
20. obstante, se puede averiguar que la reactividad de
- 25.
- 30.

28 FEB



337363

5. los polioles de poliéter hacia los isocianatos es tal que resulta innecesario el uso de catalizadores de elevada actividad. Los agentes de actividad superficial que se pueden emplear comprenden copolímeros de siloxano-oxialquileno, alquil-oxietil fenoles, alcoholes grasos oxietilados y copolímeros bloque de óxidos de etileno y propileno.

10. En la mayoría de los sistemas de espuma de poliuretano rígida, la formación de espuma comienza a los diez segundos de haber añadido poliisocianato al poliol y componentes auxiliares, la espuma necesita un minuto para subir y se halla libre de pegajosidad cuando ha dejado de subir o poco antes. Esto quiere decir que se dispone de un tiempo muy limitado para

15. mezclar y verter los componentes de la espuma, pero los intentos realizados para prolongar este periodo, v.g., reduciendo las concentraciones de catalizador, han dado por resultado un aumento desproporcionadamente elevado del tiempo necesario para subir la espuma

20. y especialmente en el tiempo necesario para verse libre de pegajosidad. Una ventaja inesperada que ha supuesto el uso de los polioles de poliéter de este invento en las formulaciones de espuma de poliuretano radica en el hecho de que el tiempo disponible para mezclar y

25. verter el compuesto puede prolongarse sensiblemente con solo un ligero aumento del tiempo necesario para que suba la espuma y se vea libre de pegajosidad.

30. A continuación se ilustra el invento mediante los ejemplos siguientes que no suponen limitación alguna al mismo y en los que todas las partes y



337363

porcentajes se dan en peso:

EJEMPLO 1

5. Se prepararon poliéteres típicos de este invento en un recipiente de presión de acero inoxidable equipado con serpentines calentadores, agitador y receptáculo para alimentación de óxido de alquileno y para termómetro. Los componentes inicia-
10. dores se cargaron juntos con un catalizador de hidróxido de potasio disuelto en una cantidad de igual volumen de agua (en una cantidad que diera un 0,3% de KOH en el poliéter final). El agua se eliminó calentando a 100°C durante 1 hora a 15 mm Hg. de presión. Entonces se admitió óxido de propileno. Se mantuvo la temperatura a 100 - 110°C y se empleó
15. una presión de hasta 2,81 kgs/cm². Al terminar de añadir el óxido de propileno, se siguió calentando durante 1 hora para terminar la reacción seguido de ½ hora a una presión de 15 mm Hg.

20. La cantidad de hidróxido de potasio residual se determinó por valoración del ácido. Una cantidad equivalente de ácido acético más un exceso de un 10% se agitó a 100°C durante ½ hora seguido de 1 hora a 15 mm. de presión.

25. Se preparó una serie de polioles de poliéter detallados en las tablas que se dan a continuación partiendo de glicerol y un condensado de anilina/formaldehído crudo consistente en cantidades aproximadamente iguales de diaminodifenilmetano y



12
337363

poliaminas superiores. La Tabla 1 muestra las proporciones de los componentes usados, la tabla 2 da las características analíticas de los productos.

T a b l a 1

	<u>Glicerol</u>	<u>Amina</u>	<u>Oxido de Propileno</u>
1	300	700	1690
2	500	500	1960
3	700	300	2240
4	500	500	1650
5	500	500	2360

T a b l a 2

	<u>Indice de hidroxilo (mg. KOH/g.)</u>	<u>Indice de acidez (mg. KOH/g.)</u>	<u>Viscosidad a 25°C (stokes)</u>	<u>Peso equivalente</u>
1	484	0,16	3430	363
2	493	0,13	186	566
3	496	0,17	29	973
4	564	0,20	275	504
5	438	0,43	108	598

28 FEB.



- 13 -

337363

Se preparó una espuma de poliuretano a partir de los componentes siguientes:

	Poliéter (2)	100
	Triclorofluormetano	40
5.	Agua	2
	Octoato estanoso	0,5
	Copolímero de oxialquileno siloxano	0,5
	Diisocianato de difenilmetano crudo conteniendo aproximada- mente un 55% de diisocianato, siendo el resto poliisociana- tos de funcionalidad superior.	160
10.		

La espuma rígida resultante tenía una textura fina y uniforme, no deleznable y de una densidad de 25,61 gramos/litro.

15. EJEMPLO 2

20. Empleando el procedimiento del Ejemplo 1, se prepararon poliéteres a partir de glicerol y una toliilen diamina comercial, (aproximadamente una mezcla de 80:20 de los isómeros 2,4 y 2,6). La tabla 1 indica las proporciones usadas de los componentes; la tabla 2 da las características analíticas de los productos.



28 FEB. 1961

- 14 -

337363

T a b l a 1

	<u>Glicerol</u>	<u>Amina</u>	<u>Oxido de propileno</u>
1	700	300	2660
2	500	500	2680
3	300	700	2700

T a b l a 2

	<u>Indice de hidroxilo (mg. KOH/g.)</u>	<u>Indice de acidez (mg. KOH/g.)</u>	<u>Viscosidad a 25°C (poises)</u>	<u>peso equivalente</u>
1	461	0,16	29	746
2	485	0,15	80	464
3	498	0,31	398	328

20. Se preparó una espuma partiendo del poliéter (3) empleando los componentes siguientes:

Poliéter (3)	100
Triclorofluormetano	40
Agua	2
Octoato estanoso	0,5
25. Copolímero de siloxano-oxialquileno	0,5
Diisocianato de difenilmetano crudo (como en el Ejemplo 1).	152

30. El producto es una espuma rígida de textura uniforme libre de friabilidad y con una densidad de 28,81 gms/litro.



337363

EJEMPLO 3

La tabla siguiente ilustra el tiempo prolongado de mezcladura/vertimiento del que se dispone con los poliéteres de este invento.

5. La formulación en cuestión es:

	Poliéter	100 partes
	Oxipropil trietanolamina (peso molecular - 166)	15 partes
10.	Un copolímero bloque de óxido de etileno/óxido de propileno disponible en mercado como "Pluronic L61"	4 partes
	Dimetilciclohexilamina	2 partes
	Copolímero de siloxano-oxialquileno	2 partes
	Triclorofluormetano	55 partes
15.	Tri (β -cloroetil)fosfato	30 partes
	diisocianato de difenilmetano crudo (como en el Ejemplo 1)	180 partes (105 NCO - índice)

20. La muestra de contrastación empleó un poliéter preparado mediante oxipropilación de una mezcla 2:1 de trietanolamina y toliilen diamina con un índice de hidroxilo de 500 mg.KOH/g. y debido a su inherente reactividad superior se omitió la dimetilciclohexilamina.



337363

T A B L A

Poliéter	Compuesto de <u>contrastación</u>	Ejem.1 <u>No. 2</u>	Ejem.1 <u>No. 3</u>	Ejem.2 <u>No. 1</u>	Ejem.2 <u>No. 2</u>	Ejem.2 <u>No. 3</u>
1) Tiempo para mezclar y verter.seg.	11	20	28	17	20	14
2) Tiempo para subir.seg.	50	80	75	72	65	70
3) Tiempo para hacerse libre de pegajosidad seg.	50	90	75	82	75	85

- 1) desde la adición de isocianato para comenzar a subir
- 2) desde que comienza hasta que termina de subir
- 3) desde que comienza a subir hasta quedar libre de pegajosidad.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

30. corresponde a una solicitud de patente presentada en

28 F



337363

Inglaterra, con fecha 28 de Febrero de 1.966 n° 8717/66, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la obtención de un poliol de poliéter", caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de un poliol de poliéter, que tenga un índice de hidroxilo del orden de 200 a 300 mg. KOH/g y preferiblemente del orden de 400 a 600 mg. KOH/g, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un óxido de alquileo, tal como óxido de propileno, con una mezcla de una amina primaria o secundaria que contenga al menos dos átomos de hidrógeno activo en la molécula, y en la que al menos un grupo amino se halla enlazado directamente con un núcleo aromático, tal como una mezcla de 2,4- y 2,6- tolilendiaminas, y con un alcohol polihídrico simple que se encuentra en estado líquido a 120°C, tal como el glicerol.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es una amina aromática que contiene tres o más átomos de hidrógeno activo en la molécula.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es un diaminodifenilmetano crudo que contiene de un 50% a un 90% en peso de diaminodifenilmetanos, siendo el resto triaminas y poliaminas de peso molecular superior.



337363

5. 4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el alcohol polihídrico se usa en una cantidad de un 20% a un 70% en peso basado en el peso total de amina y alcohol polihídrico.

5^a.- "Procedimiento para la obtención de un polirol de poliéter", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
s. s. E. Madrid F. Hernández Rala