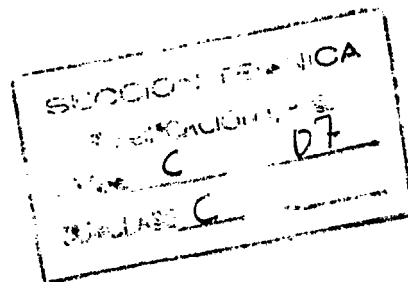


MP/.

364454

memoria descriptiva



CLASE DE REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Bibby Chemicals Limited
(sociedad inglesa)

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Liverpool L3 7AD (Inglaterra)
King Edward Street, 21

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES DE ESPUMA DE POLIURETANO".

INVENTORES:

Raymond Vincent Crawford y Gavin Edward Roscoe, ambos de nacionalidad británica.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente inglesa 11324/68 del día 8 de Marzo de 1968.



1 El presente invento se refiere a mejoras en los procedimientos de producción de materiales de espuma de poliuretano.

5 En la anterior patente británica nº 1.032.365 se ha descrito la producción de espumas de poliuretano por la reacción entre un diisocianato o poliisocianato y el glicol éster, derivado de la reacción entre un glicol y un aducto tribásico, derivado por combinación de un dienófilo reactivo, por ejemplo, anhídrido maléico con un ácido graso insaturado o éster. En -
10 esta reacción se separaron por destilación los ácidos grasos insaturados no reaccionados, cuya medida tiende a incrementar el coste de los materiales espumados. Ahora se ha encontrado que no hay necesidad de la fase de destilación, pero que los productos de espuma así obtenidos tienden a tener una estructura
15 celular gruesa y son bastante quebradizos.

Es un objeto del presente invento evitar los inconvenientes del procedimiento mencionado y procurar una espuma de poliuretano, que sea menos quebradiza, tenga una estructura
20 segura más fina y pueda producirse más económicamente empleando mezclas de ácidos grasos insaturados sin destilación de cualesquiera ácidos no reaccionados y utilizando una cantidad limitada de ácido dicarboxílico dienofílico.

De acuerdo con el invento se propone un procedimiento para la producción de materiales de espuma de poliuretano,
25 que comprende las fases de hacer reaccionar un diisocianato o poliisocianato con un poliol en presencia de un agente hincha-dor, formándose dicho poliol por la reacción entre (A) ácidos grasos insaturados o ésteres de los mismos y/o ácidos rosini-



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

cos, (B) un ácido dicarboxílico dienofílico o anhídrido o éster del mismo y (C) un alcohol polihídrico, siendo la proporción del componente (B) al componente (A) desde 1:16 a 1:30 de peso y estando presente el alcohol polihídrico en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para esterificar el ácido polibásico, formado por reacción entre los componentes (A) y (B).

El componente (A) puede consistir en los gliceruros de los ácidos grasos insaturados, en la forma de grasas naturales o los ácidos pueden estar en estado libre o como alquilésteres o metilésteres. Así, por ejemplo, este componente puede comprender ácidos grasos de aceite tállico o ácido tállico crudo. El ácido graso insaturado, sin embargo, puede ser sustituido total o parcialmente por ácidos rosínicos. Una mezcla preferida para la reacción con el dienófilo es la que consiste en ácidos grasos de aceite tállico con un contenido de 20 - 50% de ácidos rosínicos. El contenido de ácido insaturado en el componente (A) debería ser por lo menos 15% de peso.

El anhídrido maléico es el componente dicarboxílico dienofílico preferido, siendo otros ejemplos del mismo el dimetil maleato, el ácido itacónico o ácido fumárico.

El componente (C) de alcohol polihídrico puede ser, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, hexanotrioltrimetilolletano, alquilolaminas, por ejemplo, dietanolamina o mezclas de alcoholes polihídricos, por ejemplo, mezclas de glicerol y polioles de poliéter formadores de espuma.

En el procedimiento de acuerdo con el invento los participantes en la reacción para formar el polioliol, general-



- 6 - MAR. 1969

- 3 -

1
5
10
15
20
25
30

mente pueden combinarse en cualquier orden, por ejemplo (i) todos los componentes pueden hacerse reaccionar entre sí, (ii) el alcohol polihídrico, por ejemplo, glicerol, puede hacerse reaccionar con el ácido graso insaturado antes que se añada el componente dicarboxílico dienofílico, por ejemplo, anhídrido maléico, o (iii) el ácido graso insaturado puede estar en la forma de un trigliceruro o monogliceruro, al que se añade el dienófilo y más tarde puede agregarse más glicerol.

El glicerol u otro alcohol polihídrico puede estar presente en un exceso tal que algo del mismo esté presente en forma libre en el producto de reacción de polioliol o un exceso puede agregarse al producto de reacción antes de la reacción con el diisocianato o poliisocianato. Tales adiciones se hacen para incrementar la fuerza compresiva de la espuma obtenida.

La cantidad de alcohol polihídrico empleada es tal que la proporción de grupos de hidroxilo respecto a grupos de carboxilo sea suficiente para dar un producto con valor pH en la región de 200 - 700 mg. KOH/g. En el caso de valores de hidroxilo más elevados, parte del alcohol polihídrico está presente en el estado inesterificado. Este exceso puede estar presente durante la reacción de esterificación o puede agregarse al producto esterificado.

La adición del componente (A) al componente (B) puede efectuarse antes del paso de esterificación o concurrentemente. La temperatura, a la que se efectúa la adición, puede estar situada entre 160 y 320°C, preferentemente entre 240 - 300°C. El tiempo de elaboración para esta reacción puede ser



1 desde $\frac{1}{2}$ hora a 12 horas.

Un ulterior refinamiento en la preparación del polioli,
comprende la inclusión de ácidos polibásicos, por ejemplo, áci-
dos grasos polímeros y ácidos dibásicos de bajo peso molecular,
5 por ejemplo, anhídrido ftálico, ácido adípico, ácido glutárico
y ácido sebáico en la reacción. Cuando se incluyen ácidos gra-
sos polímeros, estos se agregarán sólo después de haberse com-
pletado la reacción entre el componente (A) y el componente -
10 (B), es decir antes o durante la reacción con el componente (C).

15 También puede añadirse alquilolamina, por ejemplo,
dietanolamina al final de la reacción o puede agregarse duran-
te la reacción para dar un producto claro.

Para la producción del material de espuma de poliur-
etano pueden estar presentes, en adición al agente hinchador,
catalizadores, surfactantes y retardadores de fuego. Son ejem-
plos de adecuados agentes hinchadores, el agua y líquidos con
bajo punto de ebullición, por ejemplo, triclorofluorometano,
cloruro de metileno, diclorodifluorometano.

20 Son ejemplos de catalizadores adecuados, los compues-
tos de estaño, trietileno diamina, trietilamina, dimetiletanola-
mina, o tetrametilbutanodiamina.

Son ejemplos de surfactantes adecuados, los surfac-
tantes de silicona y agentes humectadores no iónicos.

25 Son ejemplos de retardadores adecuados de fuego, el
tricloroetil fosfato, tris-(2,3-dibromo propil)-fosfato, com-
puestos de antimonio, sales de amonio y polioles conteniendo
fósforo combinado.

30 Son ejemplos de isocianatos, que pueden ser usados



1 en la producción de la espuma, al diisocianato de tolueno, di-
fenil metano diisocianato o naftaleno diisocianato en la forma
cruda o pura.

5 Los siguientes ejemplos 1 - 12 ilustran preparacio-
nes típicas de un poliol usado en la formación de materiales
de espuma de poliuretano, de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1

10 300 partes de peso de ácidos grasos de aceite tál-
lico conteniendo 25% de ácidos rosínicos y 15 partes de peso de
anhídrido maléico se calentaron durante 3 horas a 290 - 300°C
a presión atmosférica y bajo una capa de nitrógeno. Después de
enfriar a 150°C, se agregaron 122 partes de glicerol y la mez-
cla se calentó a 200°C a presión atmosférica durante dos horas,
15 durante cuyo tiempo se separó por destilación alguna cantidad
de agua. En esta fase el valor de ácido era de 40. La masa de
reacción fué enfriada a 120°C y se agregaron agitando, 32,5
partes de dietanolamina.

20 El producto resultante tuvo un valor de hidroxilo de
458 mg. KOH/g.

Ejemplo 2

25 El poliol fué elaborado como en el Ejemplo 1 hasta
la fase de añadir glicerol. En esta fase se agregaron 139 par-
tes de glicerol y 30 partes de una mezcla comercialmente dis-
ponible de los ácidos adípico, glutárico y succínico (un pro-
ducto secundario de la fabricación de ácido adípico) en las -
proporciones de 2:5:3 de peso. Se continuó la elaboración a
230°C durante 4½ horas para dar un producto con valor de áci-
do de 12,5 mg. KOH/g y un valor de hidroxilo de 306 mg. KOH/g.



1

Ejemplo 3

300 partes de peso de ácidos de aceite tállico conteniendo 25% de ácidos rosínicos y 18,7 partes de anhídrido maléico se calentaron conjuntamente a 270 - 280°C durante tres horas. Después de enfriar a 150°C se añadieron 153 partes de glicerol, y la mezcla resultante se elaboró durante 6½ horas a una temperatura de 215°C y después se enfrió a 120°C y se agregaron 15 partes de dietanolamina.

5

10

El producto de reacción tuvo un valor de ácido de 15 mg.KOH/g y un valor de hidroxilo de 413 mg.KOH/g.

Ejemplo 4

El procedimiento se efectuó como en el Ejemplo 3 utilizando ácidos de aceites tállicos, conteniendo 45% de ácidos rosínicos pero con esterificación con glicerol a 220°C durante 5½ horas y omitiendo la dietanolamina.

15

El valor ácido final fué de 17 mg.KOH/g y el valor de hidroxilo fué de 368 mg.KOH/g.

Ejemplo 5

300 partes de ácidos grasos de aceite tállico, conteniendo 25% de ácidos rosínicos y 18,7 partes de anhídrido maléico fueron calentadas conjuntamente como en el Ejemplo 3, después de lo cual se agregaron 149 partes de glicerol y 32 partes de anhídridos ftálicos. Los productos en reacción se calentaron a una temperatura de 225°C durante 4 horas, después de cuyo tiempo el valor de ácido era de 14 mg.KOH/g. y el valor de hidroxilo de 324 mg.KOH/g.

20

25

Ejemplo 6

El procedimiento se ejecutó como en el Ejemplo 5, ex-

30



1 cepto que se agregaron 165 partes de trimetilolpropano en lugar de glicerol, al aducto de aceite tálico/anhídrido maléico y la fase de esterificación se realizó durante 11½ horas a una temperatura máxima de 230°C.

5 Las constantes finales fueron: valor de ácido 29 mg. KOH/g y valor de hidroxilo 328 mg.KOH/g.

Ejemplo 7

10 El procedimiento se ejecutó como en el Ejemplo 5 pero en lugar de glicerol y anhídrido ftálico se agregaron 326 partes de 3-metilol 2,4-pentano diol y 30,6 partes de mezcla de ácido adípico, glutárico y succínico, como en el Ejemplo 2, al aducto de aceite tálico/anhídrico maléico. La mezcla se elaboró después durante 7 horas a una temperatura máxima de 215°C.

15 El producto tuvo un valor de ácido de 27,5 mg.KOH/g y un valor de hidroxilo de 300 mg.KOH/g.

Ejemplo 8

20 640 partes de manteca cruda y 40 partes de anhídrido maléico se calentaron conjuntamente a presión atmosférica durante 3 horas a 280-300°C, se enfriaron a 150°C, y se agregaron 178 partes de glicerol y 0,07 partes de litargirio. La mezcla se elaboró después a 210 - 220°C hasta que una mezcla de 1:1 con metanol produjo una solución clara.

25 El producto tuvo un valor de ácido de 3,7 mg.KOH/g y un valor de hidroxilo de 350 mg.KOH/g.

Ejemplo 9

30 840 partes de manteca cruda y 40 partes de anhídrido maléico se calentaron conjuntamente a presión atmosférica durante 3 horas a 280-300°C, se enfriaron a 150°C y se agrega-



6

- 8 -

1 ron 220 partes de glicerol y 0,07 partes de litargirio. La mez-
cla fué elaborada después a 220 -225°C hasta que una mezcla de
1:1 con metanol produjo una solución clara. Después de enfriar
5 a 120°C se agregaron 40 g de dietanolamina para dar un produc-
to con un valor de ácido de 5,3 mg.KOH/g y un valor de hidroxilo
de 365 mg. KOH/g.

Ejemplo 10

10 640 partes de ácido de aceite de girasol y 40 partes
de peso de anhídrido maléico se calentaron juntas, como en el
Ejemplo 3, al final de cuyo tiempo se agregaron 200 partes de
glicerol. La mezcla resultante se elaboró durante 2½ horas con
una temperatura máxima de 230°C. El producto de reacción tuvo
un valor de ácido de 4,4 mg.KOH/g. Y un valor de hidroxilo de
15 345 mg.KOH/g.

Ejemplo 11

20 350 partes de rosina blanca como el agua y 21,9 par-
tes de peso de anhídrido maléico se calentaron juntas durante
1 hora a 270 - 280°C. El producto después se esterificó con
143 partes de glicerol durante 3 horas a 230°C y se agregaron
25 partes de trietanolamina, después de enfriar a 120°C, para
dar un producto con valor ácido de 5,2 mg.KOH/g y un valor de
hidroxilo de 370 mg.KOH/g.

Ejemplo 12

25 300 partes de ácido graso de aceite tállico contien-
do 25% de ácidos rosínicos y 18,6 partes de peso de anhídrido
maléico se calentaron conjuntamente, como en el Ejemplo 3. 200
partes de glicerol y 200 partes de ácidos grasos polimerizados,
30

1
5
10
15
20
25
30

conteniendo aproximadamente 3% de ácidos monómeros, 75% de ácidos dímeros y 22% de ácidos trímeros y ácidos altamente polímeros, se agregaron, y la mezcla resultante se elaboró como en el Ejemplo 9. Después de la adición de 25 partes de dietanclamina a 120°C el valor ácido final fué de 15,2 mg.KOH/g. y el valor de hidroxilo, 364 mg.KOH/g.

(sigue la Tabla A)



Tabla A

Los poliésteres preparados como en los Ejemplos 1 - 12 fueron utilizados para fabricar espumas rígidas de poliuretano como se muestra abajo:

Poliol del Ejemplo	Formulación de espuma						
	A	B	C	D	E	F	G
poliéster	37,6	35,0	46,4	57,2	35,6	50,1	57,2
Glicerol	1,4	4,0	4,5	5,8	3,5	9,2	8,2
"Voreno1" "GP260"	35,6	35,6	24,1	11,7	35,6	6,2	-
"NC1049"	-	-	-	-	-	-	9,5
Agua	-	-	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
SF1066"	0,8	0,8	0,4	0,4	0,4	0,35	0,4
D.M.E.A.	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,3	1,3
T.C.F.P.	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	12,5	14,2
T.C.F.M.	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,0	23,1
Proporción de componente 1 a "Desmodur" 44V (difencil metano diisocianato (crudo))	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Tiempo de crema (segundos)	40	45	31	31	45	32	25
Tiempo de elevación (segundos)	225	240	185	185	240	123	140
Densidad (lb./pie cúbico)	2,4	2,5	2,4	2,4	3,0	2,2	2,3
Fuerza de compresión (lb./pulgada cuadrada)	-	-	39	39	44	33	30

1 9 01 15 24 29 32



111

Tabla A Continuación

Los poliésteres preparados como en los ejemplos 1 - 12 fueron empleados para fabricar espumas rígidas de poliuretano como se muestra abajo:

Poliol del Ejemplo		H	J	K	L	M	N	O
Formulación de espuma	poliéster	49,0	50,0	46,0	31,2	46,4	46,4	46,4
Componente 1	Glicerol	-	9,2	4,5	3,1	4,5	4,5	4,5
	"Voreno1" GP260"	-	6,2	24,1	31,0	24,1	24,1	24,1
	NC1049"	-	-	-	-	-	-	-
	Agua	0,5	0,4	0,4	0,35	0,4	0,4	0,4
	SF1066"	-	0,4	0,4	0,35	0,4	0,4	0,4
	D.M.E.A.	0,7	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	T.C.E.P.	-	12,5	14,2	12,4	14,2	14,2	14,2
	T.C.F.M.	-	23,0	23,1	20,2	23,1	23,1	23,1
Proporción de componente 1 a "Desmodur" 44V (difencil metano diisocianato (crudo))		1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Tiempo de crema (segundos)		48	31	30	18	29	28	29
Tiempo de elevación (segundos)		-	175	145	120	162	165	160
Densidad (lb./pie cúbico)		9,4	2,1	3,0	2,2	2,5	3,0	2,3
Fuerza de compresión (lb./pulgada cuadrada)		-	-	-	-	-	-	30

En la arriba citada Tabla A las cifras dadas para la formulación de componente 1 y la proporción de componente 1 a "Desmodur" 44V, son partes de peso.

1

5

10

15

20

25

30



1
5
10
15
20
25
30

"Desmodur" y "Voranol" son marcas registradas
"Voranol" CP260 y NC1049 y polioles de poliéter fabricados por
Dow Chemical Company.
"SF1066 es un surfactante de silicona fabricado por General
Electric Company.
D.M.E.A. es dimetiletanolamina.
T.C.E.P. es tricloroetil fosfato.
T.C.F.M. es triclorofluorometano.

N O T A
=====

La presente patente de invención, comprende las si-
guientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la producción de materiales de
espuma de poliuretano, caracterizado por comprender las fases
de hacer reaccionar un diisocianato o poliisocianato con un poli-
liol en presencia de un agente hinchador, formándose dicho poli-
liol por reacción entre (A) ácidos grasos insaturados o éste-
res de los mismos y/o ácidos rosínicos, (B) un ácido dicarboxí-
lico dienofílico o anhídrido o éster del mismo y (C) un alco-
hol polihídrico, siendo la proporción de componente (B) a com-
ponente (A) de 1:16 a 1:30 de peso estando presente el alco-
hol polihídrico en exceso de la cantidad estequiométrica requere-
da para esterificar el ácido polibásico, formado por reac-
ción entre el componente (A) y el componente (B).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque en la reacción, que forma el polioliol, también



1969

- 13 -

1

están incluidos ácidos polibásicos de bajo peso molecular.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se agregan ácidos grasos polímeros después de haberse completado la reacción entre el componente (A) y el componente (B).

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se agrega una alquilolamina durante o al final de la reacción, que forma el polioli.

10

5.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque durante la reacción entre el polioli y el diisocianato o poliisocianato, pueden estar presentes catalizadores, surfactantes, y retardantes de fuego.

15

6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque está presente glicerol u otro alcohol polihídrico, en la forma libre, en el producto de reacción de polioli.

20

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se agrega glicerol u otro alcohol polihídrico al producto de reacción de polioli antes de su reacción con el diisocianato o poliisocianato.

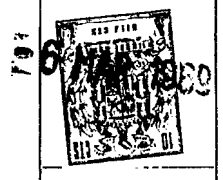
25

8.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente (A) comprende una mezcla de 80 a 50% de peso de ácidos grasos de aceite tálico y 20 a 50% de peso de ácidos rosínicos.

9.- Procedimiento para la producción de materiales de espuma de poliuretano.

30

Según se describe y reivindica en esta memoria des-



1

criptiva.

Consta dicha memoria de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sólo de sus caras.

5

Madrid, - 6 MAR. 1969

CARLOS ROE
[Handwritten signature]

10

15

20

25

30