

378389

PATENTE DE INVENCION

378389

SECCION TECNICA	ICI	Case D. 21813-Spain.
CLASIFICACION	C. 08	
SUBCLASE	G	

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
DE POLIOLES.

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

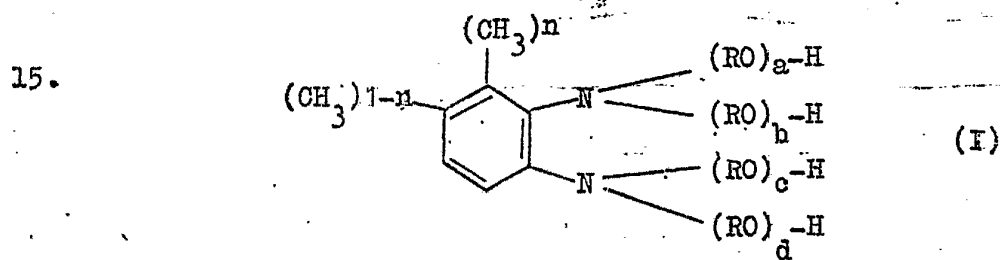
Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de composiciones de polioles y, más particularmente, de composiciones de polioles que son aductos de óxido de alquileno de orto-tolilendiaminas.

5.

Los aductos de óxido de alquileo de meta-tolilendiaminas, particularmente 2,4- y 2,6-tolilendiaminas y mezclas de las mismas, ya se conocen y en nuestra especificación No. 972.772 ya ha sido propuesto el uso de poliéteres preparados por la oxialquilación de estas diaminas como materia-

- 5. les de partida para la producción de poliuretanos. Los citados aductos son útiles a este respecto y proporcionan poliuretanos que poseen propiedades atractivas pero su conveniencia de manipulación se encuentra algo limitada por sus elevadas viscosidades.
- 10.

La presente invención proporciona composiciones de polioles que contienen como mínimo 10 % en peso de <sup>un</sup> poliol de fórmula:



- 20. en la que R representa un radical alquileo que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, n representa 0 ó 1 y a, b, c y d representan cada una un entero, siendo su suma 5 como mínimo.

Con preferencia, las composiciones de poliol contienen al menos 25 % en peso de un poliol de fórmula I.

- 25. Sorprendentemente, se ha descubierto que los polioles de fórmula I tienen unas viscosidades significativamente inferiores a las de los correspondientes polioles derivados de meta-tolilendiaminas, es decir, polioles que se corresponden en peso molecular. Además, se ha encontrado que
- 30. los polioles de fórmula I son más reactivos con polisisocia-

378389

natos orgánicos que las meta-tolilendiaminas oxialquiladas.

- Las propiedades ventajosas de los polioles de la presente invención son mostradas particularmente por aquellos en los que la suma de a, b, c y d, es del orden de 5 a 25, especialmente de 5 a 10. Estos polioles son particularmente adecuados en la obtención de espumas rígidas de poliuretano.
- 5.

- Los radicales alquileno representados por R en la fórmula I pueden ser, por ejemplo, etileno, 1,2-propileno ó 1,2-butileno o mezclas de los mismos. Con preferencia, los radicales alquileno són, ó incluyen, radicales 1,2-propileno. En el último caso, los radicales 1,2-propileno pueden estar presentes junto con radicales etileno con el fin de proporcionar una distribución al azar u ordenada de unidades de oxipropileno y oxietileno en los polioles.
- 10.
- 15.

Las composiciones de polioles de la invención pueden prepararse mediante reacción de una composición que contiene la cantidad deseada de una orto-tolilendiamina con una cantidad apropiada de uno o más óxidos de alquileno.

20. La orto-tolilendiamina usada en la preparación de los polioles puede ser 2,3-tolilendiamina ó 3,4-tolilendiamina, ó una mezcla de las mismas.

- Pueden obtenerse composiciones particularmente útiles mediante reacción de uno o más compuestos que contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activo, de cuyos compuestos al menos 10 % en peso es una orto-tolilendiamina, con uno o más óxidos de alquileno, siendo la cantidad de óxido de alquileno, en relación a los compuestos que contienen hidrógeno activo, suficiente para formar un producto que contenga una diamina oxialquilada que tenga como mínimo 5 unida-
- 25.
- 30.

des de oxialquileno por núcleo de diamina.

Preferiblemente, los compuestos conteniendo hidrógeno activo contienen al menos 25 % en peso de la orto-tolilendiamina.

5. Los óxidos de alquileno que pueden utilizarse en la obtención de las composiciones de polioles de la invención incluyen óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno y mezclas de éstos. Si se desea, el óxido de alquileno puede incorporarse en la mezcla de reacción en más de una

10. etapa, empleándose en cada etapa un óxido diferente. De esta forma, por ejemplo, la orto-tolilendiamina puede hacerse reaccionar con óxido de propileno y óxido de etileno en este orden para proporcionar un poliol que tenga una proporción más elevada de grupos hidroxilo primarios que cuando sólo

15. se emplea óxido de propileno. Alternativamente, la diamina puede hacerse reaccionar primero con óxido de etileno y luego con óxido de propileno para dar un producto que tiene una viscosidad incluso más inferior que la de un poliol correspondiente preparado por reacción de la orto-tolilendiamina con óxido de propileno sólo.

20. Las condiciones generales de la reacción entre el óxido de alquileno y la diamina pueden ser como las descritas en la técnica anterior con relación a la reacción de óxidos de alquileno con compuestos que contienen hidrógeno activo. Así, pueden emplearse temperaturas del orden de 50 a 150°C  
25. preferiblemente del orden de 90 a 120°C y presiones de hasta 5,6 Kg/cm<sup>2</sup>. Convenientemente, pueden usarse catalizadores básicos, por ejemplo, hidróxido potásico. El óxido de alquileno se introduce generalmente en la zona de reacción en una  
30. proporción suficiente para mantener la temperatura y presión



deseadas. La cantidad de óxido de alquileno empleada en la reacción deberá ser suficiente para formar un poliol que tenga el peso molecular deseado, determinado a partir del índice de hidroxilo.

5. Así, un poliol de fórmula I en la que R es etileno puede tener un índice de hidroxilo de hasta 650 aproximadamente. Cuando R es 1,2-propileno el índice de hidroxilo puede ser de hasta 550 aproximadamente. En el empleo del índice de hidroxilo para determinar cuando la diamina ha sido oxialquilada en el grado deseado, deberán tenerse en cuenta cualesquiera otros compuestos que contienen hidrógeno activo en la mezcla de reacción.

10. En un método preferido de preparar las composiciones de poliol de la invención, la orto-tolilendiamina se hace reaccionar con 0,4-2,4 moles de óxido de alquileno por mol de diamina, en ausencia de un catalizador. Se introduce entonces un catalizador alcalino tal como hidróxido potásico en la mezcla de reacción, se deshidrata la mezcla de reacción y se añade más óxido de alquileno hasta la obtención de un poliol que tenga el peso molecular deseado. Los polioles obtenidos de esta forma están menos contaminados con subproductos que cuando el catalizador se introduce al comienzo de la reacción y poseen viscosidades más inferiores que los polioles preparados por reacción de un mol de óxido de alquileno con cada uno de los 4 átomos de hidrógeno activo en la diamina antes de añadir el catalizador.

15. Si bien no es generalmente necesario, puede usarse si se desea un disolvente para la tolilendiamina al realizar la reacción con el óxido de alquileno.

20. Después de completarse la reacción, el poliol pue-

- 25.

- 30.



de liberarse del catalizador, si es necesario, mediante métodos convencionales, tales como neutralización con un ácido ó tratamiento con carbón o tierras absorbentes naturales ó sintéticas, o mezclas de las mismas, seguido por filtración.

5. Con frecuencia, es conveniente incorporar un antioxidante en el poliol en alguna etapa de su preparación o purificación. Los antioxidantes adecuados incluyen fenoles estéricamente impedidos.

10. Si se desea, las orto-tolilendiaminas pueden oxialquilarse en la forma de una mezcla con uno ó más compuestos adicionales que contengan una pluralidad de átomos de hidrógeno activo, por ejemplo, otras poliaminas o polioles, conteniéndolo dichas mezclas por lo menos 10 % en peso de una orto-tolilendiamina. Las mezclas adecuadas incluyen, en particular, mezclas de 2,3- y/o 3,4-tolilendiamina con 2,4- y/o 2,6-tolilendiamina. Otras mezclas de poliaminas pueden contener poliaminas obtenidas por la condensación ácida de anilina y formaldehído en adición a la orto-tolilendiamina.

15. Los polioles que pueden incluirse en la mezcla de reacción de oxialquilación con las orto-tolilendiaminas incluyen trioles tales como glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol y trietanolamina.

20. Las composiciones de polioles producidas por el proceso de la presente invención son altamente reactivas con respecto a los isocianatos y son particularmente útiles en la preparación de materiales de poliuretano celular y no celular, usando por ejemplo, los métodos generales descritos en la técnica anterior. Así, las composiciones de polioles, opcionalmente en mezcla con otros polioles monoméricos o poliméricos, pueden hacerse reaccionar con poliisocianatos or-

25. 30.



gánicos en presencia, si es necesario, de otros materiales tales como agentes generadores de gases y otros aditivos convencionales.

- Debido a su elevada reactividad, las composiciones de polioles preparadas como se ha descrito son particularmente adecuadas para su empleo en la producción de poliuretanos espumados usando técnicas convencionales tales como los procedimientos de una sola operación y varios prepolímeros. Pueden emplearse los agentes generadores de gases usuales, por ejemplo agua y/o hidrocarburos fluorados. Aquellas composiciones de polioles que poseen pesos moleculares promedios relativamente altos y bajos índices de hidroxilo pueden emplearse en la producción de espumas flexibles, mientras que las composiciones de polioles que tienen índices de hidroxilo superiores, por ejemplo 200-700 mg KOH/g pueden utilizarse en la producción de espumas rígidas. Particularmente adecuadas para esta finalidad son las composiciones de polioles que tienen índices de hidroxilo en la gama de 400-600 mg KOH/g.

- Los toluileno-diisocianatos o difenilmetano-diisocianatos usuales, en forma sustancialmente pura ó bruta, pueden emplearse en los procesos de poliuretanos pero, si se desea, pueden utilizarse otros poliisocianatos orgánicos. Particularmente adecuadas son las composiciones brutas de difenilmetano-diisocianato que contienen de 30 a 90 %, preferiblemente de 40 a 80 % en peso de difenilmetano-diisocianatos, siendo el resto poliisocianatos de funcionalidad superior a 2. Tales composiciones pueden obtenerse por la fosgenación de diaminodifenilmetano bruto. Los catalizadores adecuados incluyen las aminas terciarias y compuestos orgánicos de metales tales como estaño usuales. En algunos casos, sin embar-



go, puede encontrarse que la reactividad de la composición de polioliol con respecto a los isocianatos sea tal que no sea necesario el uso de catalizadores de elevada actividad. Los agentes de superficie activa que pueden emplearse incluyen

5. copolímeros de siloxano-oxialquileno, alquifenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados y copolímeros en bloque de etileno y óxidos de propileno.

La invención es ilustrada pero no limitada mediante los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso:

10.

EJEMPLO 1

Se funden, bajo nitrógeno, en un reactor agitado de acero inoxidable, 1.200 partes de tolilendiamina que contiene 98,6 % de isómeros orto. En un período de 2 horas se alimenta óxido de propileno (570 partes, 1 mol/mol de diamina) a 100-110°C/2,1 Kg/cm<sup>2</sup>., y se deja reaccionar hasta que la presión es constante. Se añade entonces hidróxido potásico (15 partes en 15 partes de agua) y se extrae agua por separación en vacío a 100-110°C/20 mm. A continuación, se añaden, en un período de 10 horas, otras 2.950 partes de óxido de propileno y se dejan reaccionar a presión constante. Se separa luego el producto en vacío, como anteriormente, y el catalizador se neutraliza por la adición de ácido acético (17 partes), seguido por una separación en vacío adicional.

15.

20.

25.

El producto (4.405 partes) tiene un índice de hidroxilo de 435 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,9 mg KOH/g y una viscosidad de 595 poises, a 25°C.

EJEMPLO 2

30. Se repite el ejemplo 1 pero añadiendo 742 partes



- (1,3 moles/mol de diamina) de óxido de propileno, antes de la adición del catalizador, y 2.578 partes después de la adición del catalizador y separación en vacío. El producto (4.240 partes) tiene un índice de hidroxilo de 438 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,3 mg KOH/g y una viscosidad de 698 poises, a 25°C.
- 5.

EJEMPLO 3

- Se repite el ejemplo 2, pero usando una mezcla que contiene 51 % de orto-tolilendiamina, 39,2 % de 2,4-tolilendiamina y 9,8 % de 2,6-tolilendiamina. El producto tiene un índice de hidroxilo de 470 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,4 mg KOH/g y una viscosidad de 1.210 poises, a 25°C.
- 10.

- Un experimento de control usando 2,4/2,6-tolilendiamina técnica, que contiene aproximadamente 3 % de isómeros orto tiene un índice de hidroxilo de 470 mg KOH/g, un índice de acidez de 0,3 mg KOH/g y una viscosidad de 2.170 poises, a 25°C.
- 15.

EJEMPLO 4

- Se funde, bajo nitrógeno, una mezcla de tolilendiaminas que contiene 98,6 % de isómeros orto (582 partes) y trietanolamina (1.021 partes) y se añade una solución de hidróxido potásico (11,5 partes en 11,5 partes de agua), seguido por separación en vacío. Se añade entonces óxido de propileno (2.919 partes) a 100-110°C/2,45 Kg/cm<sup>2</sup>, en un período de 9 3/4 horas. El catalizador se neutraliza con ácido acético (12 g) y el producto se elabora como anteriormente. Rendimiento 4.340 partes. Índice de hidroxilo 482 mg KOH/g, índice de acidez 0,3 mg KOH/g, viscosidad 10,9 poises a 25°C.
- 20.
- 25.

- Un experimento de control usando 2,4/2,6-tolilendiamina técnica, tiene un índice de hidroxilo de 487 mg KOH/g,
- 30.





Los componentes de cada formulación se mezclan entre sí en una copa. Las velocidades relativas de reacción se indican en la siguiente tabla que muestra la velocidad de desarrollo de las diversas mezclas de espuma.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Tiempo para llenar media copa (segundos)	12	15	22	23,5	31,5	42	16	22,5
Tiempo de desarrollo total (segundos)	55	62	75,5	99	123	123,5	72,5	80

15. El difenilmetano-diisocianato bruto usado en este ejemplo tiene un contenido en grupos isocianato de 29,2 % y contiene aproximadamente 55 % de isómeros de difenilmetano-diisocianato.

N O T A

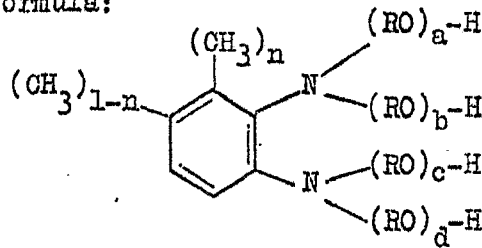
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar

25. que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha de 9 de abril de 1969, número 18214/69, acogiéndose 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 preparación de composiciones de polioles, que contienen como mínimo 10 % en peso de un poli-ol de fórmula:

5.



10. en la que R representa un radical alquileo que contiene por lo menos 2 átomos de carbono, n es 0 ó 1 y a, b, c y d, son cada una un entero, siendo su suma de 5 por lo menos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar uno o más com-  
puestos que contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activo, de cuyos compuestos como mínimo un 10 % en peso es

15. una orto-tolilendiamina, con uno o más óxidos de alquileo, siendo la cantidad de óxido de alquileo, en relación a los compuestos que contienen hidrógeno activo, suficiente para formar un producto que contiene una diamina oxialquilada con al menos 5 unidades oxialquileo por núcleo de diamina.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el óxido de alquileo es óxido de etileno ú óxido de propileno ó cualquier combinación de éstos.

25. 3.- Procedimiento para la preparación de composi-  
ciones de polioles; tal y como queda sustancialmente descri-  
to en la presente memoria.

Esta memoria consta de doce hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid,

9 ABR 1970

INDUSTRIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmador: F. Hernández Rodríguez