

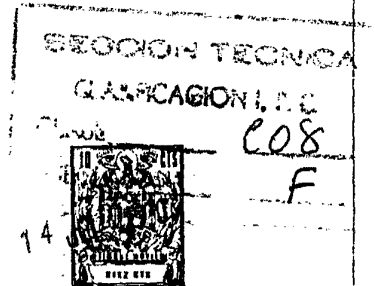
381760

P.- 45.150

RTD/54/MG
Case Car 2683

381760

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BP CHEMICALS LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPOLIMEROS DE POLIETER"

(Clase Internacional C08f, C08g)



381760

La presente Invención se refiere a poliésteres que son adecuados para su empleo en la fabricación de espumas de poliuretano.

Los poliésteres adecuados para su empleo en la fabricación de espumas de poliuretano, se preparan, habitualmente, mediante reacción de un iniciador, un compuesto que contiene grupos hidroxilo, con un óxido de alcoholeno o una mezcla de óxidos de alcoholeno para producir un copolímero. El iniciador debe tener una función doble, por ejemplo un glicol, o triple, por ejemplo glicerina o trimetilol propano, o mayor. Son óxidos de alcoholeno adecuados, el óxido de etileno, el óxido de propileno, los óxidos de butileno, el óxido de estireno y la epiclohidrina.

Los poliésteres se convierten en poliuretanos mediante reacción con un isocianato, por ejemplo toluendiisocianato o difenil metano-diisocianato. Es habitual emplear un exceso del isocianato y de agua. El isocianato y el agua reaccionan produciendo dióxido de carbono que genera la espuma. Pueden incluirse en la formulación agentes insufladores auxiliares, tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo el tricloro-fluorometano, catalizadores para la reacción entre el poliéster o agua e isocianato, y estabilizadores de espuma.

Existen dos técnicas principales para producir espumas de poliuretano flexibles. En una de ellas, se produce un bloque continuo de espuma depositando la formulación de espuma sobre una correa transportadora en movimiento, sobre la que tiene lugar la reacción. Se obtiene un bloque de espuma y seguidamente se corta en la forma -



deseada. En la segunda de las técnicas, se coloca un peso conocido de formulación de espuma, en un molde de la forma deseada y la reacción espumante tiene lugar dentro de los confines del molde. Los requisitos de la formulación de espuma, y las propiedades deseadas del poliéster difieren según la técnica utilizada para fabricar la espuma. Los poliésteres, para la técnica del moldeo, requieren una reactividad mayor.

La presente Invención es un procedimiento para la producción de copolímeros de poliéster que tienen un peso equivalente promedio, respecto al hidroxilo, de 300 como mínimo y un peso molecular comprendido entre 1.000 y 6.000, que comprende hacer reaccionar una mezcla de uno o más polioles, agua, presente en una cantidad del 5% molar, por lo menos, basada en la cantidad total de poliol reaccionante, y dos óxidos de alcoholeno, por lo menos, en presencia de un catalizador alcalino.

El peso equivalente promedio, respecto al hidroxilo, del copolímero de poliéster, se define como el peso molecular del copolímero de poliéster dividido por el número total de grupos hidroxilo en el copolímero. Los copolímeros de poliéster de la presente Invención tienen un peso equivalente promedio, respecto al hidroxilo, de 300 como mínimo. El poliéster tiene, preferiblemente, un peso molecular comprendido en el intervalo de 1.000 a 6.000. Los iniciadores, polioles, pueden ser dioles, trioles, tetroles, hexoles, y son ejemplos el etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaretitrita, alfa-metil-glucósido, sorbi

38 1760



ta, dipentaeritrita o mezclas de éstos.

5 Debe encontrarse presente en la mezcla de reacción una cantidad de agua de 5% molar, por lo menos, - basada en la cantidad total de poliol reaccionante. Ha de entenderse que la cantidad de agua a que se hace referencia se añade, específicamente, a la reacción y está en exceso sobre la cantidad que pudiera añadirse incidentalmente con el catalizador o con otras sustancias reaccionantes. El agua y el óxido de alcoholeno pueden
10 hacerse reaccionar conjuntamente, "in situ" para producir un iniciador diol.

Se prefiere llevar a cabo la reacción entre - los iniciadores y los óxidos de alcoholeno en presencia de un catalizador alcalino, tal como el hidróxido de potasio. Esto dá como resultado el que al menos el 90% de
15 los grupos hidroxilo terminales sean secundarios, excepto cuando se utilizan óxidos de etileno, que siempre dan lugar a grupos hidroxilo primarios.

Para la producción de poliésteres que hayan - de ser espumados en un molde, se prefiere utilizar un diol y un triol, como iniciadores, y los óxidos de alcoholeno utilizados son, preferentemente, copolímeros - de bloque de óxido de etileno y otro óxido de alcoholeno, preferiblemente óxido de propileno. Se prefiere que el
20 contenido en óxido de etileno esté comprendido entre el 5% y el 20% en peso del peso total del copolímero de poliéster. Se prefiere, asimismo, que el bloque de óxido de etileno sea tan ajeno a los iniciadores como sea posible, concordante con la faceta preferida de los poliésteres de que los grupos hidroxilo terminales deben ser -
25
30



381760

secundarios, Así pues es deseable el que al menos el 5% del óxido de propileno presente esté en un bloque terminal.

Estos poliésteres preferidos muestran una compatibilidad aumentada, con el agua, lo que es ventajoso al mezclar la formulación de espuma. Se observa también una mayor reactividad, lo que es deseable para aplicaciones de moldeo. Como se ha indicado anteriormente, la cantidad de óxido de etileno presente está comprendida, preferiblemente, entre 5 y 20% en peso de los óxidos de alcoholeno totales. Menos del 5% puede fallar en comunicar al poliéster las propiedades deseadas. Una cantidad mayor puede dar, como resultado, una espuma de poliuretano hidrófila y capaz de deteriorarse bajo condiciones de envejecimiento en húmedo.

La Invención se ilustra además en el Ejemplo - siguiente:

EJEMPLO I

Se preparó un condensado de bajo peso molecular haciendo reaccionar una mezcla de 60 moles por ciento de glicerina y 40 moles por ciento de agua, con óxido de propileno, en presencia de hidróxido de potasio como catalizador, hasta que el número de hidroxilo de la mezcla - fué de 405. Se eliminó el exceso de óxido de propileno - purgando con nitrógeno. El catalizador se neutralizó añadiendo ácido oxálico y el agua formada se eliminó en vacío, a 120°C. Finalmente se filtró el polioli. Se cargaron 205, Kgs. de este polioli a un autoclave, agitado, equipa-

381760

14 JUN



do con medios de calentamiento y enfriamiento. Se purgó
el autoclave con nitrógeno y se añadieron 0,88 kgs de
hidróxido de potasio. Se calentó la mezcla agitada hasta
115°C y se mantuvo en esta temperatura, para disolver -
5 el catalizador. Se bombearon 159 kgs. de óxido de propi-
leno al autoclave a una velocidad tal que se mantuvo la
temperatura en 120°C. Se sacaron muestras de la mezcla,
del autoclave, hacia el término de la adición y se de-
terminaron los números de hidroxilo, para seguir el cur-
10 so de la reacción. Cuando hubo sido añadida la cantidad
anterior de óxido de propileno y la presión en el auto-
clave había descendido a cero, se encontró que el núme-
ro de hidroxilo del polirol era 61,3 mg KOH/g, con una -
alcalinidad de 3,8 mg de KOH/g. Se añadieron al autocla-
15 ve 16,9 kgs de óxido de etileno y se continuó la reac-
ción hasta que la presión descendió a cero. Después de
evacuar brevemente el recipiente, se añadieron otros 21,3
kgs de óxido de propileno y se hizo reaccionar hasta -
presión cero. Se purgó con nitrógeno el polirol para eli-
20 minar el óxido de propileno, se neutralizó añadiendo -
ácido oxálico, se estabilizó añadiendo el 0,1% de Topa-
nol 0, un antioxidante que puede adquirirse en el comer-
cio, procedente de la I.C.I. y el agua formada se elimi-
nó en vacío a 120°C. Finalmente se filtró el polirol. El
25 polirol resultante tenía un número de hidroxilo de 50,3
mg KOH/g, y se calculó que el penúltimo bloque de óxido
de etileno era el 7,9% del peso total del polirol presen-
te y que el bloque terminal de óxido de propileno era -
al 10,0% del peso total del polirol presente. Se encontró
30 que una solución al 10% en volumen, de agua en el polirol,



era transparente.

El polioli de poliéster preparado como se ha indicado antes, se utilizó en la fabricación de bloques -
moldeados de espuma de poliuretano, utilizando la maquinaria de mezclado y de distribución convencional. Se empleó la siguiente formulación a un índice de T.D.I. de 102,5.

	<u>Partes en peso</u>
Poliol	100
10 Toluen-di-isocianato (mezcla 80/20 de los isómeros 2,4 y 2,6)	47,5
Agua	4,0
Aceite de silicona	2,0
Trietilendiamina	0,15
15 Octoato estannoso	0,20

El aceite de silicona utilizado fué el denominado L520 de la Union Carbide. La trietilendiamina fué la "Dabco", de la Houdry Process Corporation. El octoac-
to estannoso fué el Nuocure 28 de la Nuodex Limited.

La formulación se mezcló en una máquina de baja presión Viking, a una velocidad del mezclador de 4300 ---
r.p.m. y se distribuyó en moldes de aluminio de un tamaño de 55 cm x 37,5 cm x 8,75 cm, a una temperatura de -
25 35-40°C. Se cerró el molde y la pieza moldeada se curó -
en horno a 120°C durante 15 minutos. La pieza moldeada -
se sacó del molde inmediatamente después de retirado del
horno, pero se dejó envejecer durante 72 horas antes de -
30 ser ensayada. La espuma producida tenía una estructura -
celular abierta, fina, y no contenía fisuras ni huecos.

381760

14 JU



Las propiedades físicas de la espuma fueron determinadas conforme a B.S. 3667:1963 y 1966.

Los resultados obtenidos se indican seguidamente:

5	Densidad de la espuma (g/cm ³)	0,028
	Alargamiento a la rotura, %	340
	Resistencia a la tensión, kg/cm ²	1,41
	Dureza. Carga para comprimir, en kilos/100 cm ²	25% 4,2
10		50% 7,7
		65% 11,9
	Relación de valores de 65% a 25%	2,8
	Deformación permanente por compresión de 75%	13,8

15

Ejemplos Números 2-6.

Se llevó a cabo un proceso similar al descrito en el Ejemplo 1, con una variación menor en la cantidad de sustancias reaccionantes utilizada. Los resultados -

20

están tabulados a continuación:

	2	3	4	5	6
Contenido en diol del iniciador (moles %)	5	10	40	60	90
Contenido en polioxietileno (% en peso)	8,1	8,2	7,9	8,1	8,1
Contenido en polioxipropileno terminal (% en peso)	9,7	8,0	10,1	10,0	10,0
Número de hidroxilo (mg KOH .g ⁻¹)	50,6	50,5	51,0	50,6	50,6

10.7.70



	2	3	4	5	6
Índice de acidez (mg de KOH.g ⁻¹)	0,06	0,03	0,03	0,01	0,06
Contenido en cenizas (p.p.m.)	ND**	1,6	ND**	9,4	2,4
Contenido en agua (% en peso)	0,07	0,14	0,02	0,1	0,01
Insaturación (meq.g ⁻¹)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Peróxidos (p.p.m. como O ₂)	1,5	0,4	1,2	1,8	3,4
H (P.P.A*/H ₂ O)	6,2	5,5	5,7	5,6	5,5
Temperatura de enturbiamiento (1:1 en peso de I.P.A* : H ₂ O 1:1 en peso de disolvente ? poliol).	35,8	33,0	32,0	30,0	38,0
Viscosidad a 25°C (cs.)	515	494	459	435	371
<u>Resultados de la espuma</u>					
Poliol	100	100	100	100	100
Octoato estannoso	0,225	0,225	0,250	0,300	0,300
Agua	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Trietilendiamina (Dabco)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Aceite de silicona L 520	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
80:20 Tolileno-diisocianato	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25
Tiempo de crema (segundos)	10	10	10	10	10
Tiempo de subida (segundos)	76	76	76	74	76
Estructura de la espuma	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Velocidad de agitación (r.p.m.)	3.600	3.600	3.600	3.600	3.600
<u>Propiedades de la espuma</u>					
Densidad (g/cm ³)	0,024	0,024	0,024	0,023	0,024
Resistencia a la tensión, kg/cm ²	1,00	1,02	1,08	1,03	1,06
Alargamiento (%)	250	260	240	260	280

381760

14 JUL



(continuación)

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Dureza a la penetración (Kg),					
a 25%	12,7	12,1	14,7	15,7	12,4
50%	18,1	16,5	22,1	21,1	16,3
65%	27,5	25,9	31,2	32,0	26,0
Deformación permanente por compresión de 75% (%)	4,0	4,4	4,0	4,1	4,7

10 * Alcohol isopropílico

*** No se detecta.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 15 de Julio de 1.969, bajo el número 35.537/69, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

20

- REIVINDICACIONES -

25

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 siguientes:

30

1.- Un procedimiento para la producción de copo-

10.7.70



límeros de poliéter que tienen un peso equivalente promedio, respecto al hidroxilo, de 300 como mínimo, y un peso molecular entre 1.000 y 6.000, que comprende hacer reaccionar una mezcla de uno o más polioles, agua, presente en una cantidad de al menos 5% molar, basada en la cantidad total de poliol reaccionante, y al menos, dos óxidos de alcoholeno, en presencia de un catalizador alcalino.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el poliol es un triol.

3.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el triol es glicerina, trimetilol propano o 1,2,6-hexano triol.

4.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el poliol es un tetrol.

5.- Un procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el tetrol es pentaeritrita o alfa-metile glucósido.

6.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el poliol es un hexol.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el hexol es sorbita o dipentaeritrita.

8.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el que dichos polioles es una mezcla de polioles, de diferente funcionalidad.

9.- Un procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la mezcla de polioles de diferente funcionalidad comprende un diol y un triol.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el diol se forma "in situ" mediante la --

/epi

381760



reacción de agua, en una cantidad de al menos 5% molar, basada en la cantidad total de poliol reaccionante, con un óxido de alcoholeno.

5 11.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de los óxidos de alcoholeno hecho reaccionar es óxido de etileno o un copolímero de bloque del mismo.

10 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de los óxidos de alcoholeno hecho reaccionar, es óxido de propileno o un copolímero de bloque del mismo.

15 13.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los óxidos de alcoholeno hechos reaccionar, comprenden óxido de etileno y óxido de propileno.

14.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que del 5 al 20% en peso del óxido de alcoholeno total, en el copolímero de poliéster, es óxido de etileno.

20 15.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 10 a 14, en el que al menos el 5% del óxido de propileno en el copolímero de poliéster, está presente como un bloque terminal.

25 16.- Un procedimiento para la producción de copolímeros de poliéster.

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

38 1760

14



Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 Julio 1970

P.A.

Alberto de Ezpeleta
For Podem.

10.7.70/RTA.-

- 13 -

Ref: