

4 1 3 7 2 3

24



4 1 3 7 2 3

P.- 53.878

DCR-B MDL-PKT/AMD-PKT/
AMD
S.72/17-73/1

Memoria descriptiva

Fr.e-18-4-75

Int. Cl. ² : <u>C08G</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

~~entidad de nacionalidad~~ sociedad anónima francesa

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas,
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLIETERES-PO
LIOLES"

(Clase Internacional C08g)

10.5.73

413723

24



73

El presente invento se refiere a la fabricación de nuevos poliéteres-policoles halogenados utilizables principalmente para la fabricación de espumas de poliuretano.

5 Se sabe que las espumas de poliuretano rígidas encuentran aplicaciones múltiples y diversas en la industria y principalmente en los sectores de la construcción y del aislamiento, en donde la resistencia al fuego es una propiedad deseable o indispensable.

10 Existen varios medios para impartir propiedades de resistencia al fuego a las espumas de poliuretano. Un procedimiento bien conocido consiste en incorporar en las espumas aditivos ignífugos, como el óxido de antimonio o incluso compuestos halogenados y/o fosforados tales como fosfatos de tris(dibromopropilo) o de tris(dicloropropilo), bifenilos clorados e hidrocarburos halogenados. Es-
15 tos aditivos no unidos químicamente al polímero de base son incapaces de asegurar una resistencia al fuego permanente y uniformemente repartida. Por otra parte, por regla general, tienen un efecto plastificante sobre la es-
20 puma, y como consecuencia, se degradan sus propiedades mecánicas, principalmente su resistencia a la compresión y su estabilidad dimensional.

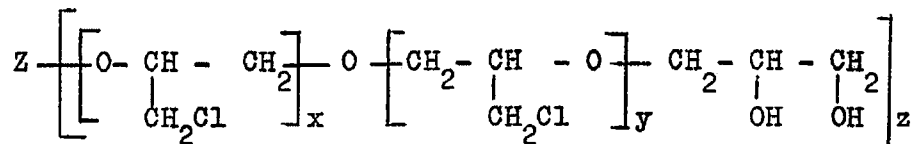
Otro medio para fabricar espumas de poliuretano resistentes al fuego consiste en utilizar policoles halogenados y/o fosforados.
25



En la patente francesa 1.350.425 del 12 de Marzo de 1963 a nombre de Olin Mathieson Corp, se ha descrito el empleo de poliéteres-polióles halogenados fabricados por adición de epihalohidrinatas sobre alcoholes polivalentes monómeros que contienen al menos dos grupos hidroxilos. Esta reacción de adición proporciona poliéteres-polióles halogenados que llevan un número de funciones hidroxilo secundario igual al número de funciones hidroxilo del reactivo hidroxilado de partida. Los poliuretanos celulares resultantes de la reacción de poliisocianatos orgánicos con estos poliéteres-polióles halogenados presentan ciertas propiedades permanentes y satisfactorias de resistencia al fuego pero su estabilidad dimensional es generalmente insuficiente. Por otra parte, su fabricación es difícil debido al hecho de la débil reactividad de estos poliéteres-polióles: esta reactividad es aún más débil que la de los poliéteres-polióles no halogenados correspondientes.

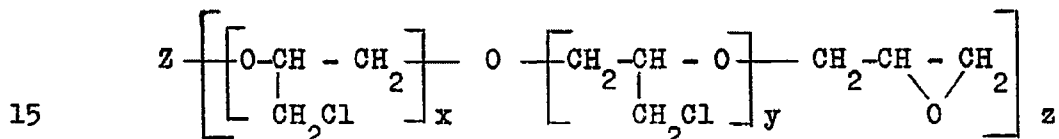
La Sociedad solicitante ha encontrado ahora un procedimiento de fabricación de nuevos poliéteres-polióles halogenados que permiten en particular la fabricación de espumas de poliuretano ignífugas permanentemente. El invento se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de poliéteres-polióles que responden a la fórmula general:

413723



5 en la cual z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 12 tales que el valor medio $\overline{x + y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 12 y que $z \overline{(x + y)}$ ó $\overline{z(x + y)}$ representa el valor medio de x + y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 72 y Z representa un radical orgánico de valencia z, caracterizado porque se hidroliza en medio ácido diluido de los éteres diglicídicos o poliglicídicos de oligómeros de la epiclorhidrina de fórmula general

10



Esta hidrólisis puede ir acompañada de reacciones secundarias de condensación que dan lugar a un alargamiento de cadenas con formación de poliéteres-polioles clorados más ricos en cloro y menos ricos en funciones hidroxilo.

20

No es indispensable separar estos productos que son igualmente poliéteres-polioles clorados que contienen grupos-alfa-dioles y cuya presencia no perjudica en modo alguno la síntesis de los productos más elaborados.

25



La hidrólisis de los éteres diglicídicos y poliglicídicos de los oligómeros de la epíclorhidrina se efectúa ventajosamente en medio ácido nítrico o perclórico.

5 Las cantidades de agua y de ácido a utilizar para la hidrólisis pueden variar en un amplio margen. Dichas cantidades rigen principalmente la duración de la reacción así como los grados de las reacciones secundarias de condensación. Se utiliza ventajosamente $1,2 \cdot 10^{-2}$ a $2,5 \cdot 10^{-2}$
10 moles de ácido nítrico y 1 a 10 kg de agua por mol de éter diglicídico o poliglicídico.

La reacción de hidrólisis se efectúa bajo agitación a la temperatura de ebullición de la mezcla reaccionante. El fin de la reacción se detecta por valoración del
15 oxígeno oxiránico residual.

Después de refrigeración el producto de la reacción puede presentarse bajo la forma de un sistema de dos fases: una fase acuosa que contiene los poliéteres-polioles clorados más ligeros y más ricos en funciones hidroxilo y una fase orgánica densa saturada de agua que
20 contiene los poliéteres-polioles halogenados más pesados y más ricos en halógeno. No es indispensable separar estas dos fases y tratarlas separadamente para aislar los poliéteres-polioles que contienen.

25 El modo operatorio descrito anteriormente es

413723

24



apropiado para la fabricación de poliéteres-polioles halo-
genados "a medida", que presentan contenidos relativos
variables en halógeno y en funciones hidroxilo determina-
das por elección apropiada del éter glicidílico inicial
5 y/o las condiciones de hidrólisis.

Los éteres diglicidílicos y poliglicidílicos de
los oligómeros de la epiclorhidrina se obtienen, de manera
por sí conocida, por deshidrocloración en medio alcalino
de poliéteres-polioles clorados con agrupamientos clorhí-
10 drínicos terminales resultantes de la oligomerización de
la epiclorhidrina iniciada por agua o un compuesto dihidro
xilado o polihidroxilado, que puede ser de naturaleza ali-
fática, alicíclica o aromática, saturada o insaturada, ha-
logenada o no halogenada.

15 Un primer tipo de éteres diglicidílicos y poli-
glicidílicos conformes a la fórmula anterior, comprende
aquellos cuya fórmula comprende un radical Z no halogena-
do. Se obtienen por deshidrocloración de poliéteres-polio-
les clorados que resultan de la oligomerización catalíti-
20 ca de la epiclorhidrina iniciada por polioles saturados
o no saturados, tales como etilen-, propilen-, y hexame-
tilenglicoles, glicerina, butano y hexanotriol, trimetilo-
propano, eritrita y pentaeritrita, manita y sorbita, re-
sorcina, catequina, hidroquinona, bisfenol A, dietilengli-
25 col y trietilenglicol, dipropilenglicol o tripropilengli-



col, los 2-buteno-1,4-diol, 3-buteno-1,2-diol, 2-butino-
-1,4-diol, 3-butino-1,2-diol, 1,5-hexadieno-3,4-diol,
2,4-hexadieno-1,6-diol, 1,5-hexadieno-3,4-diol, 2,4-hexa
dieno-1,6-diol.

5 Los polioles que son particularmente preferidos
son los polioles alifáticos y especialmente el 2-buteno-
-1,4-diol y el 2-butino-1,4-diol, el etilenglicol y la
glicerina. El empleo de estos últimos iniciadores conduce
a la obtención de éteres diglicídílicos y poliglicídíli-
10 cos que responden a la fórmula general anterior en la cual
Z representa respectivamente los radicales $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ y
 $\text{CH}_2-\underset{\text{2}}{\text{CH}}-\underset{\text{2}}{\text{CH}}-$.

Un segundo tipo de éteres diglicídílicos y poli-
glicídílicos que conducen a poliéteres-polioles de conte-
15 nido de halógeno más elevado comprende aquellos cuya fór-
mula anterior lleva un radical Z halogenado, siendo el ha-
lógeno elegido entre el grupo que comprende el cloro y el
bromo. Pueden obtenerse por deshidrocloración de poliéter-
res-polioles clorados que resultan de la oligomerización
20 catalítica de la epiclорhidrina iniciada por polioles ha-
logenados, saturados o no saturados tales como la monoclor
hidrina de glicerina y la monobromhidrina de glicerina,
el 3,4-dibromo-1,2-butanodiol, el 2,3-dibromo-1,4-butano
diol, los 2,3-dibromo-2-buteno-1,4-dioles, los 3,4-dibro
25 mo-2-buteno-1,2-dioles, el 2,2(bis)bromometil-1,3-propano
diol, el 1,2,5,6-tetrabromo-3,4-hexanodiol.

413723



1273

La oligomerización de la epíclorhidrina puede igualmente ser iniciada por una mezcla de dioles bromados y/o insaturados.

5 La proporción molar de la epíclorhidrina y del poliol iniciador no es crítica y puede variar en proporciones grandes. Esta proporción rige el índice de hidroxilo de poliéter-poliol resultante.

10 El catalizador de oligomerización puede ser uno cualquiera de los catalizadores ácidos conocidos para este tipo de reacción. Sin embargo, se utiliza, de preferencia, el trifluoruro de boro al estado libre o complejado.

15 Los éteres diglicídílicos y poliglicídílicos de los oligómeros bromados de la epíclorhidrina pueden igualmente ser obtenidos por bromación molecular parcial o total de éteres diglicídílicos o poliglicídílicos de oligómeros insaturados de la epíclorhidrina obtenidos por deshidrocloración en medio alcalino de poliéteres-poliol clorados insaturados resultantes de la oligomerización catalítica de la epíclorhidrina, iniciada por un compuesto dihidroxilado o polihidroxilado insaturado.

20 Además, el contenido en halógeno de los poliéteres-poliol del invento puede incluso ser aumentado y, por lo tanto, la resistencia a la llama de los poliuretanos que de ellos derivan, si estos poliéteres-poliol presentan todavía insaturaciones, por una bromación par-



cial o total de estas insaturaciones.

Los poliéteres-polióles clorados fabricados según el procedimiento del invento se caracterizan por la presencia de grupos hidroxilos primarios y secundarios no desactivados por la proximidad inmediata de átomos de cloro.

Debido al hecho de sus propiedades particulares los poliésteres-polióles halogenados según el invento encuentran numerosas aplicaciones tales como la fabricación de resinas alquídicas, coadyuvantes para resinas epoxídicas y espumas de poliuretano. Estos poliéteres-polióles sirven igualmente para la fabricación de poliéteres-polióles clorados y fosforados por reacción con compuestos orgánicos y/o inorgánicos de fósforo tales como los ácidos fosforosos, fosfóricos, piro- y polifosfóricos, los ácidos mono- y difosfónicos y sus ésteres.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento aunque sin limitarlo.

Los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5 se refieren a la fabricación de mezclas de poliéteres-polióles clorados por hidratación de éteres glicidílicos de oligómeros de la epiclorhidrina obtenidos por adición de epiclorhidrina sobre el monocloropropanodiol (ejemplos 1, 2, 3), el etilenglicol (ejemplo 4) y la glicerina (ejemplo 5).

413723



Ejemplo 1

En un reactor de vidrio de 2 litros, sumergido en un baño de aceite termostatzado, equipado con un agitador y un condensador de reflujo, se introducen a temperatura ambiente 500 g, es decir 1 mol de éter diglicídico del tetrámero de la epiclorhidrina, 1000 cm³ de agua desmineralizada y 12,5 cm³ de ácido nítrico normal.

El medio se lleva a ebullición y se mantiene bajo agitación constante. Después de 20 horas, la valoración del oxígeno oxiránico indica que todo el éter diglicídico está hidratado. La mezcla reaccionante se enfría entonces y se somete tal cual, sin separación de las fases acuosas y orgánica, a una evaporación bajo presión reducida de manera que se elimine la mayor parte del agua. Los poliéteres-polióles clorados son a continuación secados por arrastre azeotrópico del agua por el cloruro de metileno. Un arrastre con nitrógeno a 60°C permite expulsar los últimos indicios de agua y de cloruro de metileno. Se recoge un líquido límpido, relativamente viscoso que tiene las características siguientes:

peso específico, 20°C	1,337
viscosidad a 20°C, poises	750
contenido en cloro, % en peso	25
índice de hidróxilo, mg KOH/g de poliol	409

413723

24



índice de coloración Gardner	9
peso molecular medio medido	534
valor medio de $\overline{(x + y)}$, calculado	1,51

5 Ejemplo 2

Se trabaja según un modo operatorio conforme al del ejemplo 1 utilizando 500 g, es decir 0,815 moles de éter diglicidílico del trímico de la epíclorhidrina.

10 Se recoge un líquido límpido que tiene las características siguientes:

15	peso específico, 20°C	1,329
	viscosidad a 20°C, poises	610
	contenido en cloro, % en peso	24,21
15	índice de hidroxilo, mg KOH/g de poliol	458
	índice de coloración Gardner	6
	peso molecular medio medido	469
	valor medio de $\overline{(x + y)}$, calculado	1,19

20 La mezcla descrita de poliéteres-polioles clorados fabricados según el ejemplo 2 se decanta y separa en una fase acuosa y una fase orgánica y las dos fases son luego tratadas separadamente con el fin de aislar los productos que contienen.

25 El producto recogido en la fase acuosa que representa el 47% en peso del total de los productos recogidos

413723



en la fase acuosa y orgánica presenta las propiedades siguientes:

	peso específico, 20°C	1,320
	viscosidad a 20°C, poises	410
5	contenido en cloro, % en peso	22,65
	índice de hidroxilo, mg KOH/g de poliol	562
	índice de coloración Gardner	6
	peso molecular medio medido	366
	valor medio de $\overline{(x + y)}$, calculado	0,66

10 El producto recogido en fase orgánica presenta las propiedades siguientes:

	peso específico, 20°C	1,336
	viscosidad a 20°C, poises	418
	contenido en cloro, % en peso	26,22
15	índice de hidroxilo, mg KOH/g de poliol	360
	índice de coloración Gardner	6
	peso molecular medio, medido	567
	valor medio de $\overline{(x + y)}$, calculado	1,75

20 Ejemplo 3

Se trabaja según un modo operatorio conforme al del ejemplo 1, utilizando 500 g, es decir 1,185 moles de éter diglicídico del pentámero de la epíclorhidrina. Se
25 recoge un líquido límpido que tiene las propiedades si-

413723

24



güientes:

	peso específico, 20°C	1,344
	viscosidad a 20°C, poises	950
	contenido en cloro, % en peso	29,29
5	índice de hidroxilo, mg KOH/g de poliol	336
	índice de coloración Gardner	7
	peso molecular medio medido	643
	valor medio de $\frac{x + y}{2}$, calculado	2,12

10 Ejemplo 4

Se trabaja según un modo operatorio conforme al del ejemplo 1 utilizando 500 g, es decir 1,10 moles de éter diglicidílico de un oligómero de la epíclorhidrina, fabricado por deshidrocloración del producto resultante de la adición de 5 moles de epíclorhidrina sobre 1 mol de etilenglicol.

Se recoge un líquido límpido que tiene las características siguientes:

20	peso específico, 20°C	1,312
	viscosidad a 20°C, poises	291
	contenido en cloro, % en peso	22,8
	índice de hidroxilo, mg KOH/g de poliol	430
	índice de coloración Gardner	6
25	peso molecular medio	506

413723

24



valor medio de $\overline{(x + y)}$, calculado

1,63

Ejemplo 5

5 Se trabaja según un modo operatorio conforme al
del ejemplo 1 utilizando 500 g, es decir.0,55 moles de éter
triglicídico de un oligómero de la epiclorhidrina fabri-
cado por deshidrocloración del producto resultante de la
adición de 10 moles de epiclorhidrina sobre 1 mol de gli-
cerina.

10

Se recoge un líquido muy viscoso que tiene las
características siguientes:

	peso específico, 20°C	1,343
	contenido en cloro, % en peso	26,5
15	índice de hidroxilo, mg KOH/g de poliol	308
	índice de coloración Gardner	12
	peso molecular medio medido	989
	valor medio de $\overline{(x + y)}$, calculado	2,59

20

Esta solicitud que corresponde a las presentadas
en Luxemburgo, el día 15 de Mayo de 1.972, con el Nº 65359
y 12 de Febrero de 1.973, con el Nº 67005, se acoge a los
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

25

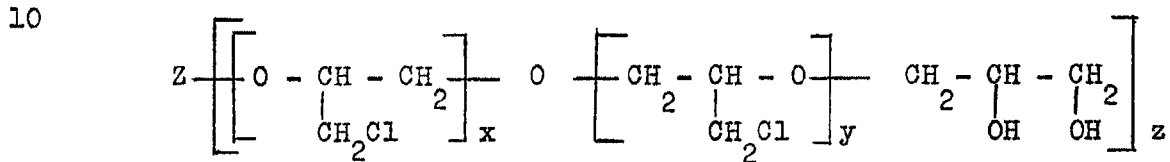
413723



Reivindicaciones

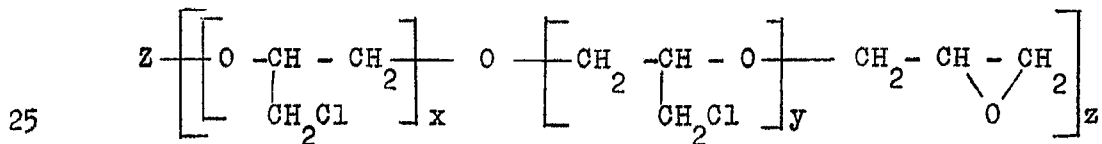
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Procedimiento para la fabricación de poliéteres-poliolios de fórmula general:



15 en la cual z representa un número comprendido entre 2 y 6, x e y representan números comprendidos entre 0 y 2 tales que el valor medio $\overline{x+y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 12 y que $\overline{z(x+y)}$ o $\overline{x+y}$ representa el valor medio de x + y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 72 y Z representa un radical orgánico de valencia z, caracterizado porque se hidrolizan en medio ácido diluido éteres poliglicídílicos de oligómeros de la epiclorhidrina que corresponden a la fórmula

20



19.5.73

MGE

413723

24



2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado porque Z representa el radical orgánico bi-
 valente $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-$
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{CH}_2-$

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado porque Z representa el radical orgánico sa-
 turado no halogenado bivalente $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado porque Z representa el radical orgánico sa-
 10 turado no halogenado trivalente $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado porque Z representa un radical orgánico no
 saturado de valencia z.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 15 caracterizado porque Z representa un radical orgánico bro-
 mado, saturado o no saturado, de valencia z.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª,
 caracterizado porque Z representa el radical orgánico sa-
 20 turado bromado bivalente $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 -$
 $\quad\quad\quad | \quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{Br} \quad \text{Br}$

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª,
 caracterizado porque Z representa el radical orgánico in-
 saturado bromado bivalente $-\text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 -$
 $\quad\quad\quad | \quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{Br} \quad \text{Br}$

25 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las

m/c

413723



reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque x e y repre-
sentan números comprendidos entre 0 y 4 tales que el va-
lor medio $\overline{x + y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 4
y porque $\overline{\overline{(x + y)}}$ ó $\overline{\overline{x + y}}$ representa el valor medio de x + y
5 en toda la molécula está comprendido entre 1 y 24.

10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 6ª a 8ª, caracterizado porque x e y re-
presentan números comprendidos entre 0 y 4 tales que el
valor medio $\overline{x + y}$ por cadena está comprendido entre 0 y 4
10 y porque $\overline{\overline{(x + y)}}$ ó $\overline{\overline{x + y}}$ representa el valor medio de
x + y y en toda la molécula está comprendido entre 1 y 24.

11ª.- Procedimiento para la fabricación de polié-
teres-polioles.

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

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

Madrid, 24 MAYO 1973

P. A.

Alberto de Elizaburu
Per ~~Redactor~~

ME

19.5.73

A.R.A.

- 17 -