

417869

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE No. 25362-SPAIN.

417869



FC7-7-75

Int. Cl.²: C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ESPUMAS FLEXIBLES
DE POLIURETANO.

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 producción de materiales poliméricos y, más particularmente, para la producción de espumas flexibles de poliuretano.

5. Ya es conocido la producción de espumas flexibles

417869

- 2 -



de poliuretano mediante reacción de un poliisocianato orgánico con un poliol orgánico de peso molecular y funcionalidad apropiadas, en presencia de agua como agente expansionante. La susceptibilidad de ciertos polioles, en particular poliésteres, a la oxidación ya es bien conocida y, en consecuencia, constituye una práctica común el incorporar un antioxidante en el poliol durante su producción. El antioxidante inhibe la decoloración del poliol durante el almacenamiento pero, desafortunadamente, a menos que se utilicen grandes cantidades, no puede evitarse el chamuscado que puede tener lugar durante la fabricación de la espuma.

El término chamuscado es el nombre dado a la decoloración que puede tener lugar durante la operación de espumado. El mecanismo de las reacciones que acompañan al chamuscado no es del todo conocido pero parece que el fenómeno está asociado con las elevadas temperaturas que se alcanzan en el interior de grandes bloques de espuma durante la operación de espumado altamente exotérmica. En los últimos años ha existido una tendencia hacia la fabricación de espumas de baja densidad mediante la inclusión de más agua en la formulación y, debido a la cantidad aún superior de calor de reacción implicado, ésto a agravado el problema de chamuscado. Además de decolorarse, las espumas obtenidas, cuando se presenta el chamuscado, pueden tener propiedades físicas inferiores y en ciertos casos, cuando el chamuscado es particularmente intenso, ya es conocido la ignición espontánea de un bloque de espuma recientemente preparado.

Con el fin de combatir el chamuscado se ha propuesto incorporar varios materiales en la formulación de espuma y a pesar de que éstos han tenido cierto éxito, su incorporación



- viene acompañada con frecuencia por desventajas. Uno de los agentes que se ha utilizado para evitar el chamuscado es la fenotiazina pero, desafortunadamente, incluso cuando se emplea a concentraciones muy bajas, este compuesto causa la decoloración del polioliol y las espumas derivadas se decoloren rápidamente en reposo. La presente invención está basada en el descubrimiento de que el 2-mercaptobencimidazol constituye un agente antichamuscado útil que no posee las desventajas antes mencionadas.
- 5.
10. Por lo tanto, y según la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de espumas flexibles de poliuretano, que comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con un polioliol orgánico que tiene un índice hidroxilo del orden de 16 a 112, en presencia de agua como agente expansionante y de 0,001 a 0,1 % en peso, basado en el peso del poliéter-polioliol, de 2-mercaptobencimidazol.
- 15.
20. Los poliisocianatos orgánicos que pueden ser empleados en el proceso de la invención, incluyen aquellos poliisocianatos que ya han sido propuestos para utilizarse en la fabricación de espumas de poliuretano. Con preferencia, el poliisocianato es un líquido a temperaturas ambiente normales. De particular importancia son los grados comercialmente disponibles de tolilendiisocianato y sus mezclas isómeras, que pueden encontrarse en formas sustancialmente puras, en bruto o poliméricas. Igualmente son de importancia las llamadas composiciones de difenilmetanodiisocianato en bruto, en particular las que contienen de 30 a 90 %, con preferencia de 40 a 80 %, en peso de difenilmetanodiisocianatos, estando constituido el resto por polimetilen-polifenil-poliisocianatos de funcionalidad superior a 2. Dichas composiciones, que pueden emplearse
- 25.
- 30.

417869

- 4 -



en mezcla con toluilendiisocianatos si se desea, pueden obtenerse por fosgenación de diaminodifenilmetano en bruto tal y como ya se ha descrito detalladamente en la técnica anterior.

5.

Los polioles orgánicos útiles en el proceso de esta invención ya han sido totalmente descritos en la técnica anterior con relación a las espumas flexibles, e incluyen poliéter y poliéster polioles.

10.

Los poliéter-polioles adecuados pueden prepararse mediante reacción de uno o más óxidos de alquileno con un compuesto que contiene dos o más átomos de hidrógeno activos.

15.

Los óxidos de alquileno adecuados son óxido de etileno, epíclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno. Si se desea, pueden emplearse mezclas de dos o más óxidos o, alternativamente, el compuesto que contiene átomos de hidrógeno activos puede hacerse reaccionar

20.

con dos o más óxidos de alquileno en etapas sucesivas, por ejemplo empleando óxido de propileno en la primera etapa y óxido de etileno en la segunda para incrementar el contenido en hidroxilos primarios o, por el contrario, óxido de etileno en la primera etapa y óxido de propileno en la segunda. Los compuestos que contienen hidrógeno activo con los cuales pueden hacerse reaccionar los óxidos de alquileno, incluyen agua, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol y sorbitol.

25.

Los poliéter-polioles más adecuados son los polioxipropileno- y poli(oxipropileno-oxietileno)-polioles que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula, en especial aquellos que tienen índices hidroxilo del orden de 20 a 70.

30.

Otros polioles orgánicos adecuados son los poliésteres que pueden ser producidos, por ejemplo, a partir de

417869



- ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos. Los ácidos policarboxílicos adecuados son los ácidos succínico, glutárico, adípico y sebácico. Ejemplos de alcoholes polihídricos son etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol y dietilenglicol, los cuales pueden emplearse en combinación con cantidades menores de alcoholes de funcionalidad superior, tales como glicerol y pentaeritritol.
- 5.
- La cantidad de agua empleada como agente expansionante es normalmente del orden de 0,5 a 10 % en peso, basado en el peso de poliéter-poliol.
- 10.
- En la realización del proceso de la invención, el 2-mercaptobencimidazol puede añadirse a cualquiera de los ingredientes de la mezcla de reacción formadora de espuma. Con preferencia, se utiliza en forma de una solución en el polirol orgánico. Normalmente, se ha encontrado que es más conveniente incorporar el 2-mercaptobencimidazol en el polirol orgánico durante la producción de este último.
- 15.
- Igualmente, pueden incluirse en la mezcla de reacción formadora de la espuma otros aditivos de los tipos normalmente empleados en la fabricación de espumas de poliuretano. Dichos aditivos incluyen catalizadores, por ejemplo aminas terciarias y compuestos orgánicos de estaño, surfactantes, por ejemplo copolímeros de xilosano-oxialquileno y copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, ignífugos, por ejemplo fosfatos de tris-(haloalquilo) y agentes reticulantes de bajo peso molecular, por ejemplo trietanolamina, m-fenilendiamina y tetraquis-2-hidroxi-propiletildiamina.
- 20.
- Los ingredientes formadores de la espuma pueden ponerse en contacto entre sí empleando cualquiera de los medios mezcladores que ya han sido descritos en la técnica anterior.
- 25.
- 30.

417869

- 6 -



- Las espumas producidas según el proceso de esta invención, son sorprendentemente resistentes al chamuscado. Cuando el 2-mercaptobencimidazol está presente en el poliol orgánico, éste último muestra una gran resistencia a la decoloración. Estas ventajas pueden realizarse empleando un poliol orgánico que contenga hasta un 1 % en peso de un antioxidante fenólico. Ejemplos de tipos adecuados de antioxidantes fenólicos, incluyen los siguientes:
5. (i) fenoles polihídricos, por ejemplo pirovalol y ésteres de ácido gálico;
10. (ii) fenoles monohídricos sustituidos, en particular fenoles alquilocicloalquil-, aralquil-, aril-, y alcoxi-sustituidos, por ejemplo 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 4-metil-2,6-di(hidroximetil)fenol y 2,6-di-t-butil-4-metoxifenol;
15. (iii) polifenoles, tales como bis-fenoles, por ejemplo bis-(2-hidroxi-3-(α -metilciclohexil)-5-metilfenil)metano, 1,1-bis-(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-1-octilmetano y bis-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)metano; trisfenoles, por ejemplo, 1,1,3-tris-(5-t-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; tetraquisfenoles, por ejemplo 1,1,5,5-tetraquis-(5-t-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
20. Con preferencia, el poliol orgánico contiene de 0,02 a 0,3% de un antioxidante fenólico, siendo un antioxidante particularmente adecuado el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol.
25. La resistencia al chamuscado de una espuma puede determinarse en el laboratorio midiendo el periodo de inducción a la oxidación de una espuma mantenida en una atmósfera de oxígeno a temperatura elevada, siendo observada la oxidación por medio de un dispositivo térmico diferencial. Se ha en
- 30.



contrado que este método de laboratorio se correlaciona bien con la evaluación del chamuscado en la fabricación de grandes bloques de espuma.

5. La invención se ilustra, pero no se limita, por el siguiente ejemplo en el cual todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO

10. Se preparan espumas flexibles de poliuretano mediante un procedimiento standard, a partir de toliendiisocianato y un poliéter que tiene un índice hidroxilo de 48 producido por reacción de glicerol con óxido de propileno hasta un índice de hidroxilo de 63 y a continuación con una mezcla 2:1 de óxidos de propileno y etileno. En el poliéter están presentes varios aditivos tal y como se indica en la siguiente tabla.
15. Muestras de las espumas obtenidas son mantenidas en una atmósfera de oxígeno a 174°C y se observa la oxidación por medio de un dispositivo térmico diferencial.

	<u>Aditivo</u>	<u>Periodo de inducción (minutos)</u>
20.	0,16 % de 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol	15
	0,16 % de 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol + 0,0025 % de mercaptobencimidazol	35
	0,16 % de 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol + 0,0035 % de mercaptobencimidazol	40
25.	0,16 % de 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol + 0,005 % de mercaptobencimidazol	55

Los periodos de inducción más largos en presencia del mercaptobencimidazol, demuestran su efecto estabilizante.

N O T A

30. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe

417869

- 8 -



- 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en
5. Inglaterra con el nº 38.004/72 de 15 de agosto de 1.972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA
10. PRODUCCION DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con un polioliol orgánico que tiene un índice hidroxilo de 16 a 112, en presencia de agua como agente expansionante y de 0,001 a 0,01 % en peso, basado en el peso de poliéter-polioliol, de 2-mercaptobencimidazol.
 15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polioliol orgánico es un poliéter-polioliol preparado por reacción de uno o más óxidos de alquilenos con un compuesto que contiene dos o más átomos de hidrógeno activos.
 20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliéter-polioliol es un polioxipropileno-ó poli(oxipropileno-oxietileno)-polioliol que tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula.
 25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polioliol tiene un índice hidroxilo de 20 a 70.
 30. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polioliol contiene



hasta 1 % en peso de un antioxidante fenólico.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el poliol contiene de 0,02 a 0,3 % en peso del antioxidante fenólico.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el antioxidante fenólico es 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol.

10. 8.- Procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 SET. 1973

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBS Y MODET
p. p. Firmado L. Goia Fernández

B