

436.181

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE No. 26904.

436,181

CO8G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIURETANO IGNIFUGO

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 preparar materiales poliméricos y, más particularmente, para preparar poliuretanos ignifugos.

Ya es conocido fabricar poliuretanos en forma de espumas, elastómeros, fibras, revestimientos, etc, y se

5

ha propuesto incorporar diversos materiales en los poliuretanos al objeto de mejorar su resistencia al fuego. Los materiales más utilizados normalmente para esta finalidad, han sido los compuestos orgánicos que contienen átomos de halógeno, y/o fósforo, pero en general los resultados no han sido satisfactorios completamente.

Se ha encontrado ahora que la ignifugacidad de los poliuretanos se puede mejorar significativamente mediante la incorporación en los mismos de carbonato de guanidina.

Así, según la presente invención, se proporciona un poliuretano ignífugo que contiene de 2,5 a 60 % en peso de carbonato de guanidina.

El poliuretano ignífugo contiene preferiblemente de 5 a 60 % y especialmente de 10 a 40 % en peso de carbonato de guanidina.

El carbonato de guanidina se puede incorporar en el poliuretano de cualquier forma conveniente. En ciertos casos, es conveniente mezclarlo directamente con un poliuretano el cual puede someterse entonces a un tratamiento adicional si es necesario. Por lo tanto, el carbonato de guanidina se puede incorporar en un elastómero de poliuretano mediante molidura o puede mezclarse en un prepolímero líquido de poliuretano el cual puede tratarse adicionalmente de forma conocida para convertirlo en un elastómero o espuma.

En otros casos, el método más conveniente para incorporar el carbonato de guanidina, consiste en formar un poliuretano por reacción de un poliisocianato orgánico con un poliol orgánico en presencia del carbonato de guanidina.

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden emplear en la producción de los poliuretanos, ya han sido descritos

en la técnica anterior. Polisisocianatos particularmente adecuados son los polisisocianatos aromáticos, por ejemplo toliendiisocianato y difenilmetanodiisocianato los cuales se encuentran disponibles en el comercio en una forma sustancialmente pura y en bruto. También se pueden emplear diisocianatos que han sido modificados en forma conocida para introducir un contenido significativo de isocianurato, carbodiimida, uretonimina, biuret o alofanato. Otros polisisocianatos que pueden ser usados incluyen los productos de reacción de un diisocianato con un defecto de uno o más polioles de bajo peso molecular o poliméricos. Se pueden emplear mezclas de polisisocianatos, por ejemplo mezclas de toliendiisocianato y difenilmetanodiisocianato en bruto.

Los polioles orgánicos que pueden ser usados en la producción de los poliuretanos, ya han sido descritos totalmente en la técnica anterior. Estos incluyen polioles no poliméricos, por ejemplo glicoles y trioles simples, y polioles poliméricos, por ejemplo poliéter y poliéster polioles, tales como los que ya han sido descritos en el libro "Polyurethanes Chemistry and Technology" de J.H. Saunders y K.C. Frisch, por ejemplo en las páginas 32-48 de la Parte I. La naturaleza exacta del poliol orgánico usado, particularmente su índice hidroxilo y funcionalidad, dependerá de forma conocida, del tipo de poliuretano a producir.

Así, para la preparación de poliuretanos ignífugos en forma de espumas flexibles, polioles particularmente adecuados son polioxipropileno y poli(oxipropileno-oxietileno)polioles que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y pesos moleculares del orden de 1.000 a 10.000, con preferencia de 2.000 a 6.000. Estos poliéter polioles se pueden utilizar

como tales en la fabricación de espumas o se pueden usar en una forma en la cual han sido modificados por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en los mismos. La modificación de los poliéter polioles de éste modo, ha sido totalmente descrita en la técnica anterior. En general, la modificación se efectúa polimerizando un monómeros en solución o suspensión en el poliéter polirol, en presencia de un catalizador de polimerización de radicales libres.

Los monómeros etilénicamente insaturados que pueden ser usados en la preparación de los poliéter polioles modificados, incluyen estireno, estirenos sustituidos en el núcleo o cadena lateral, por ejemplo alfa-metilestireno, éteres y ésteres de alcohol vinílico, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo y benzoato de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo acrilato de etilo y metacrilato de metilo y mezclas de tales monómeros. Es preferible usar acrilonitrilo o mezclas que contienen 30-70 % en peso del mismo y 70-30 % en peso de estireno o metacrilato de metilo.

La cantidad de monómero o mezcla monomérica usada en la preparación de los poliéter polioles modificados, es más convenientemente del orden de 1 a 75 %, con preferencia de 5 a 60 %, en peso, basado en el peso del poliéter polirol.

Los catalizadores de radicales libres, por ejemplo azodiisobutironitrilo, se añaden en las cantidades usuales para la polimerización vinílica, por ejemplo 0,01-5 % en peso, basado en el peso de monómero.

La polimerización del monómero o monómeros en presencia del poliéter polirol, se efectúa generalmente a temperaturas de 50 a 140°C, dependiendo la elección de la tempe-

ratura del monómero y catalizador particulares a utilizar. El método preferido consiste en añadir el monómero y catalizador (y opcionalmente una proporción menor del poliéter polioliol) gradualmente a la masa del poliéter polioliol a la temperatura de polimerización. Si se desea, se pueden usar otros métodos. Por ejemplo, el catalizador se puede añadir gradualmente a una mezcla de poliéter polioliol y monómero, o se puede añadir gradualmente el monómero a una mezcla de poliéter polioliol y catalizador. Si se desea, la polimerización se puede iniciar por el uso de luz actínica.

La mezcla de reacción formadora de poliuretano puede contener también otros ingredientes convencionales de tales mezclas de reacción, según el tipo de poliuretano a fabricar. Así, la mezcla de reacción puede contener catalizadores, por ejemplo aminas terciarias y compuestos orgánicos del estaño agentes reticulantes o extendedores de cadena, por ejemplo m-fenilendiamina, otros ignífugos, por ejemplo fosfatos tris-haloalquílicos, y cargas, por ejemplo sulfato de bario.

Para la preparación de espumas, se incluyen agentes expansionantes en la mezcla de reacción. Ejemplos de agentes expansionantes adecuados incluyen agua, que reacciona con el poliisocianato formando dióxido de carbono y líquidos volátiles inertes que se vaporizan bajo la influencia de la reacción exotérmica o debido a la liberación de presión si se utiliza un proceso de espumado. Ejemplos de tales líquidos son los hidrocarburos halogenados que tienen puntos de ebullición no superiores a 100°C a presión atmosférica y preferiblemente no superiores a 50°C, en especial hidrocarburos clorofluorados, tales como triclorofluorometano y diclorodifluorometano. La cantidad de agente expansionante se elige de

forma conocida para proporcionar espumas de la densidad deseada. En general, resulta adecuada una cantidad de 0,005 a 0,3 moles de gas por 100 g de mezcla de reacción. Si se desea, la densidad de los productos se puede modificar mediante sobrelleno, es decir espumando la mezcla de reacción en un molde cerrado que tiene un volumen inferior al que ocuparía la espuma resultante si la mezcla de reacción se dejara subir libremente. Las mezclas de reacción formadoras de espuma contienen normalmente agentes de superficie activa, por ejemplo copolímeros de siloxano-oxialquileno.

En general, la composición de la mezcla de reacción formadora de poliuretano deberá ser tal que la relación de grupos isocianato a átomos de hidrógeno activo se encuentre sustancialmente dentro de la gama de 0,9:1 a 1,2:1 pero, si se desea, se pueden utilizar relaciones mayores en combinación con catalizadores de trimerización de isocianato, para formar grupos isocianurato en el polímero.

Se pueden emplear los métodos de un solo golpe, de prepolímero o quasi-propolímero, según sea adecuado para el tipo particular de poliuretano a fabricar.

Los componentes de la mezcla de reacción formadora de poliuretano pueden mezclarse conjuntamente de cualquier forma, por ejemplo utilizando cualquiera de los equipos de mezclado descritos en la técnica anterior para esta finalidad. Si se desea, algunos de los componentes individuales pueden premezclarse para reducir así el número de corrientes de componentes que necesitan ponerse en contacto en la etapa final de mezclado. Con frecuencia, es conveniente tener un sistema de dos corrientes en donde una de ellas comprende un poliisocianato o prepolímero y la otra comprende la totalidad de los

otros componentes de la mezcla de reacción. Es preferible dispersar el carbonato de guanidina en el componente polioliol de la mezcla de reacción.

5 Los poliuretanos preparados por el proceso de la invención pueden usarse para los fines ya descritos para los materiales de poliuretano. Así, pueden usarse elastómeros no espumados como cauchos sintéticos, pueden usarse espumas de alta densidad como suelas de calzado microcelulares, pueden usarse espumas flexibles de baja densidad como materiales de
10 de almohadillado y pueden usarse espumas rígidas de baja densidad como materiales estructurales o de aislamiento. La ignifugacidad de los productos se puede medir por cualquiera de los ensayos normales bien conocidos.

15 La invención se ilustra pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

Se preparan espumas flexibles según las siguientes formulaciones

| | I | II |
|--|------|------|
| 20 Poliéster polioliol | 200 | 200 |
| Agua | 6,0 | 6,0 |
| Dietanolamina | 2,0 | 2,0 |
| Bis(2-dimetilaminoetil)éter | 0,24 | 0,24 |
| 25 Octoato estannoso | 1,5 | 1,5 |
| Triclorofluorometano | 20 | 20 |
| Silcocell 7200(copolímero de oxialquilenos/siloxano) | 0,2 | 0,2 |
| 2,4/2,6-tolileno-diisocianato 80/20 | 72,6 | 72,6 |
| 30 Carbonato de guanidina | 100 | - |

El poliéter polioliol usado es glicerol oxipropilado con un extremo de 14 % de óxido de etileno, peso molecular 5.300, modificado con 10 % de un copolímero de acrilonitrilo/metacrilato de metilo 50/50, habiendo sido polimerizados los monómeros in situ en el poliéter.

Cuando se somete a la llama Bunsen, la espuma I se extingue cuando se retira de la proximidad de la llama, mientras que la espuma II se quema completamente.

EJEMPLO 2

Se preparan espumas flexibles, usando un método de mezclado de laboratorio, de acuerdo a las siguientes formulaciones:

| | <u>III</u> | <u>IV</u> | <u>V</u> |
|--|------------|-----------|----------|
| Polioliol | 100 | 100 | 100 |
| Agua | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Dietanolamina | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Dabco 33LV (33 % trietilendiamina en dipropilenglicol) | 0,5 | 0,5 | - |
| Silicona Y6543 (un surfactante de silicona de Union Carbide) | - | 1,0 | 2,0 |
| Aceite de polidimetilsiloxano | 0,2 | - | - |
| Tris (2,3-dibromopropil)fosfato | 4,0 | 4,0 | - |
| Triclorofluorometano | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Octoato estannoso | 0,35 | 0,35 | 0,35 |
| Carbonato de guanidina | - | 5 | 10 |
| 2,4/2,6-tolileno-diisocianato 80/20. | 35,6 | 35,6 | 35,6 |

El polioliol usado es un glicerol oxipropilado de peso molecular 5.300 que contiene un extremo de 14 % de óxido de etileno y modificado con 10 % de un copolímero de metacrilato de metilo/acrilonitrilo 60/40, habiendo sido polimerizados los monómeros in situ en el poliéter.

Las espumas se dejan curar durante al menos tres días a temperatura ambiente antes del ensayo.

5 Una píldora de "Methenamine" (Eli Lilly & Co) se coloca en el centro de una pieza de cada una de las espumas III, IV y V y se hace arder.

La espuma III se quema completamente. Las espumas IV y V se extinguen cuando se extinguen las píldoras respectivas de Methenamine.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 que
15 el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 14284/74 de 1 de abril de 1.974; acogiéndose 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
20 PARA PREPARAR UN POLIURETANO IGNIFUGO; caracterizándose por lo siguiente:

25 1.- Procedimiento para preparar un poliuretano ignífugo, caracterizado porque comprende incorporar, en un poliuretano, carbonato de guanidina.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un poliisocianato orgánico con un poliol orgánico en presencia del carbonato de guanidina.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliisocianato orgánico se hace reaccionar

con un polioxipropileno o poli(oxipropileno-oxietileno) poliol que tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular del orden de 1.000 a 10.000 en combinación con un agente expansionante, para formar una espuma flexible.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el poliol ha sido modificado por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en el mismo.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbonato de guanidina se incorpora en una cantidad de 5 a 60 % en peso, preferentemente de 10 a 40 % en peso.

15 6.- Procedimiento para preparar un poliuretano ignífugo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUL 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDEY
P. P. Firmados L. Gascó Forcadell