

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Da.26922-SPAIN.

CO&G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIETER
POLIIOLES.

=====

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 particularmen-
te, para preparar composiciones de poliéter polioliol adecua-
das para utilizarse en la fabricación de espumas de poli-
uretano.

5 Según la invención, se proporciona una composición de poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio del orden de 2000 a 10.000 y que es el producto de reacción de un óxido de alquileo con una mezcla de sucrosa y agua o un alcohol vinílico, siendo la relación molar de sucrosa a agua o alcohol vinílico del orden de 1:4,5 a 1:30.

Se obtienen composiciones particularmente útiles cuando la relación molar de sucrosa a agua o alcohol vinílico es del orden de 1:6,5 a 1:18 y especialmente de 1:7 a 1:9.

10 Las composiciones de poliéter poliol de la invención se preparan haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo con una mezcla de sucrosa y agua o un alcohol vinílico en las citadas relaciones molares, utilizando condiciones de reacción que ya han sido descritas en la técnica anterior para la reacción de óxidos de alquileo con compuestos de hidrógeno activo. Si se desea, se puede utilizar una mezcla de agua y un alcohol dihidrico o una mezcla de alcoholes dihidricos y, en estos casos, las relaciones molares establecidas deberán tener en cuenta la cantidad total de reactantes. Ejemplos de alcoholes dihidricos adecuados, incluyen etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Oxidos de alquileo apropiados incluyen óxido de etileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Si se desea, se pueden usar mezclas de dos o más óxidos, por ejemplo mezclas de óxidos de etileno y propileno o, según otra variante, se puede hacer reaccionar la mezcla de sucrosa y agua o alcohol dihidrico con dos o más óxidos de alquileo en etapas sucesivas, por ejemplo utilizando 25 óxido de propileno en la primera etapa y óxido de etileno en 30

la segunda o, por el contrario, óxido de etileno en la primera etapa y óxido de propileno en la segunda.

5 Cuando se hace reaccionar un óxido de alquileno con una mezcla de sucrosa y un alcohol dihidrico, un procedimiento conveniente consiste en mezclar el alcohol dihidrico con una solución acuosa de sucrosa y un catalizador de oxialquilación, por ejemplo hidróxido potásico, y separar entonces el agua de la mezcla por calentamiento bajo presión reducida antes de añadir el óxido de alquileno. Es normal añadir el óxido de alquileno gradualmente a una temperatura de 50 a 150°C, preferiblemente de 90 a 120°C y a una presión de hasta 5,6 kg/cm². La cantidad de óxido de alquileno añadido deberá ser suficiente para formar una composición de poliéter poliol que tenga el peso molecular promedio deseado, tal y como se indica por el índice hidroxilo y por la funcionalidad media del producto de reacción. Una vez completada la reacción, la composición puede liberarse del catalizador, si es necesario, por métodos convencionales, tal como neutralización con un ácido o tratamiento con carbón o tierras absorbentes naturales o sintéticas, seguido de filtración. Con frecuencia es ventajoso incorporar un antioxidante en la composición de poliéter poliol en alguna etapa durante su fabricación o purificación. Antioxidantes adecuados incluyen los fenoles estericamente impedidos y la fenotiazina.

25 Las composiciones de poliéter poliol de la invención son adecuadas para utilizarse en la fabricación de espumas flexibles de poliuretano. Para esta finalidad, se pueden emplear como tales o se pueden usar en una forma en la cual hayan sido modificadas por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados en dichas composiciones. La

30

modificación de los poliéter polioles según esta forma, ya ha sido descrita totalmente en la técnica anterior. En general, la modificación se efectúa polimerizando un monómero o monómeros en solución o suspensión en la composición de poliéter poliol, en presencia de un catalizador de polimerización de radicales libres.

Los monómeros etilénicamente insaturados que pueden emplearse en la preparación de las composiciones de poliéter poliol modificadas, incluyen estireno, estireno sustituido en el núcleo o en la cadena lateral, por ejemplo α -metil-estireno, 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 utilizada en la preparación de las composiciones modificadas de poliéter poliol, es más adecuadamente del orden de 1 a 75 %, preferiblemente de 5 a 60 % en peso, basado en el peso de la composición de poliéter poliol sin modificar.

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 de las composiciones de poliéter poliol se efectúa generalmente a temperaturas de 60 a 140°C, dependiendo la elección de la temperatura del monómero y catalizador particula-

res a utilizar. El método preferido consiste en añadir el monómero y el catalizador (y opcionalmente una proporción menor de la composición de poliéter poliol) gradualmente a la masa de la composición de poliéter poliol 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 poliol y monómero o el monómero se puede añadir gradualmente a una mezcla de la composición de poliéter poliol y catalizador. Si se desea, la polimerización se puede iniciar por el uso de luz actínica.

En general, las composiciones modificadas de poliéter polioles se cree que son dispersiones de polímeros y copolímeros vinílicos en poliéter polioles sin cambiar, junto con varios copolímeros de injerto formados por el injerto de cadenas poliméricas y copoliméricas vinílicas sobre los poliéter polioles.

En la fabricación de espumas flexibles de poliuretano, las composiciones de poliéter poliol sin modificar o modificadas se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos, de forma conocida.

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden emplear en la fabricación de espumas de poliuretano ya han sido descritos en la técnica anterior. Poliisocianatos particularmente adecuados son los poliisocianatos aromáticos, por ejemplo tolilendiisocianato y difenilmetano diisocianato, que se encuentran en el comercio en una forma prácticamente pura y en bruto. También se pueden utilizar diisocianatos que han sido modificados, de forma conocida, para introducir un contenido significativo de isocianurato, carbodiimida, uretonimina, biuret o halofanato. Otros poliisocianatos que pueden emplear-

se son los productos de reacción de un diisocianato con un defecto de uno o más polioles poliméricos de bajo peso molecular. Mezclas de poliisocianatos también pueden ser utilizadas, por ejemplo mezclas de toliendiisocianato y difenilmetano-diisocianato en bruto.

5

En la preparación de espumas a partir de las composiciones de poliéter poliol, se puede usar cualquiera de las técnicas conocidas de espumado, por ejemplo los métodos de un solo golpe o de prepolímero. Se puede incluir cualquier agente expansionante usual en la mezcla de reacción formadora

10

del poliuretano. Ejemplos de agentes de expansión adecuados incluyen el 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

15

a la expansión de presión en el caso de que se emplee 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, especialmente los hidrocarburos clorofluorados, tales como triclorofluormetano y diclorodifluormetano.

20

La cantidad de agente expansionante se elige de forma conocida para proporcionar espumas de la densidad deseada. En general,

resulta adecuado de 0,005 a 0,3 moles de gas por 100 g de mezcla de reacción. Es preferible usar de 1 a 4,5 % en peso

25

de agua, basado en el peso de la composición de poliéter poliol, opcionalmente con la adición de 5-15 % en peso de

hidrocarburo clorofluorado, basado en el peso de la composición de poliéter poliol. Si se desea, la densidad del producto se

puede modificar mediante sobre-relleno, es decir espumando la mezcla de reacción en un molde cerrado que tiene un volumen

30

inferior al que ocuparía la espuma resultante si se dejara subir libremente la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción formadora de espuma puede con- tener también otros ingredientes convencionales de tales mez- 5 clas de reacción. Así, la mezcla de reacción puede contener catalizadores, por ejemplo aminas terciarios y compuestos orgánicos de estaño, surfactantes, por ejemplo copolímeros de siloxano-oxialquileno, agentes reticulantes o prolongadores de cadena, por ejemplo trietanolamina, etilenglicol y m-fenil- 10 lendiamina, ignífugos, por ejemplo fosfato de tri-haloalquilo y cargas, por ejemplo sulfato de bario.

Los componentes de la mezcla de reacción formadora de espuma se pueden mezclar conjuntamente de cualquier modo conveniente, por ejemplo utilizando cualquier equipo de mez- 15 clado descrito en la técnica anterior para esta finalidad. Si se desea, algunos de los componentes individuales pueden ser premezclados para reducir el número de corrientes de componen- tes que necesitan ponerse en contacto en la etapa final de mezclado. Con frecuencia es conveniente tener un sistema de 20 dos corrientes, en donde una de ellas comprende el poliiso- cianato y la otra comprende todos los otros componentes de la mezcla de reacción.

En general, la composición de la mezcla de reacción formadora de espuma deberá ser tal que la relación de grupos 25 isocianato a átomos de hidrógeno activo sea del orden, sustan- cialmente, de 0,90:1 a 1,2:1.

Una característica útil de las composiciones de poli 30 éter polioliol de la invención, en comparación con los polioxi- alquileno-trioles utilizados convenientemente en la fabrica- ción de espumas flexibles de poliuretano, consiste en que se

pueden obtener las mismas propiedades de la espuma con una funcionalidad global hidroxilo más baja. Esto se traduce en un ahorro útil de poliisocianato.

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

EJEMPLO 1

10 Se prepara una mezcla iniciadora mezclando 384 partes de una solución al 67 % de sucrosa en agua con 615 partes de dietilenglicol. Se añaden 145 partes de hidróxido potásico y la mezcla se agita y se separa en vacío a 20 mm de Hg y 80°C para separar el agua, dando una mezcla en la cual la reacción molar sucrosa/glicol es de 1:7,7.

15 Se cargan 183 partes del iniciador anterior en un reactor a presión y se añaden lentamente a 110°C, 3.362 partes de óxido de propileno. Una vez que el óxido de propileno ha reaccionado sustancialmente, la mezcla se separa en vacío y se añaden lentamente, a 110°C, 1.260 partes de una mezcla de óxido de propileno/óxido de etileno 2:1 en peso. Una vez
20 que esta mezcla ha reaccionado sustancialmente, el producto se separa en vacío, se retira el catalizador por tratamiento con sulfato de magnesio y se añaden antioxidantes. El producto filtrado final, I, es un líquido claro cuya viscosidad es de 633 cS a 25°C y cuyo índice hidroxilo es de 41,9
25 mg KOH/g, es decir un peso molecular promedio en número de 3.600.

30 Utilizando el método de mezclado a mano, a escala de laboratorio, convencional, se preparan espumas flexibles a partir de esta composición de poliéter polirol, utilizando la formulación citada en la Tabla 1. Con fines comparativos,

se preparan espumas a partir de un poliéter poliol similar preparado por reacción de los mismos óxidos de alquileo con glicerol (II).

EJEMPLO 2

5 Se prepara una mezcla iniciadora en la forma descrita en el ejemplo 1, pero utilizando 510 partes de una solución al 67 % de sucrosa en agua, 848 partes de dietilenglicol y 193 partes de hidróxido potásico. La relación molar sucrosa/glicol es de 1:8.

10 Se prepara una composición de poliéter poliol utilizando el procedimiento general descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 175 partes de mezcla iniciadora, 3.350 partes de óxido de propileno seguido por 1.250 partes de una mezcla 2:1 en peso de óxido de propileno/óxido de etileno. El poliéter producto final, III, es un líquido claro cuya viscosidad es de 562 cS a 25°C, índice hidroxilo 45,2 mg KOH/G, es decir un peso molecular promedio en número de 3.310. Se preparan
15 espumas flexibles utilizando un método de mezclado manual de laboratorio.

EJEMPLO 3

20 Se prepara una mezcla iniciadora como en los ejemplos 1 y 2, pero utilizando 510 partes de una solución al 67 % de sucrosa en agua, 496 partes de etilenglicol y 193 partes de hidróxido potásico. La relación molar de sucrosa/glicol es
25 de 1:8.

30 Como en los ejemplos 1 y 2 anteriores, se prepara una composición de poliéter poliol pero utilizando 116 partes de mezcla iniciadora, 3.400 partes de óxido de propileno, seguido por 1.260 partes de una mezcla 2:1 en peso de óxido de propileno/óxido de etileno. El producto final IV es un líquido

claro cuyo índice hidroxilo es de 45 mg KOH/g, es decir un peso molecular promedio en número de 3.320. Se preparan espumas flexibles utilizando un método de mezclado manual de laboratorio.

5

En la siguiente Tabla I, se ofrecen las formulaciones usadas en la preparación de espumas a partir de los poliéter polioles I, II, III y IV y las propiedades físicas en promedio de las espumas.

TABLA I

	I	II	III	IV
Sucrosa/poliol a base de diol	100		100	100
Poliol a base de glicerol	-	100	-	-
Agua	3,5	3,5	3,5	3,5
Octoato estannoso	0,2	0,2	0,25	0,25
N,N-dietilfeniletilamina	0,15	0,15	0,15	0,15
Copolímero de siloxano-oxialquileno	0,5	0,5	0,5	0,5
Nonilfenol oxietilado	0,5	0,5	0,5	0,5
Índice de 2,4/2,6-tolilendiisocianato 80/20	105	105	105	105
Densidad (kg/m ³)	29	29	28	27
Deformación por compresión al 90 % (%)	6	4	7	8
Resistencia a la tracción (KN/m ²)	89	111	91	99
Alargamiento (%)	174	178	186	210
Resistencia al desgarre (N/m)	361	340	303	334
Dureza a la compresión 25% (KN/m ²)	3,4	4,0	2,7	2,6
40%	3,9	4,4	3,2	3,1
50%	4,7	5,2	4,0	3,8
65%	8,1	9,0	7,6	7,2
Permeabilidad al aire (um ⁴ /NS)	168	169	157	138
Resiliencia (%)	46	43	34	35

EJEMPLO 4

La composición de poliéter polioliol preparada en el ejemplo 2, se modifica del siguiente modo.

En un matr az de reacción se cargan 642 partes de la composición de poliéter polioliol. A la composición de poliéter polioliol, agitada, se añaden, en un periodo de 1 hora, a 110 - 120 C, y bajo un manto de nitrógeno, una mezcla de 318 partes de la composición de poliéter, 144 partes de metacrilato de metilo, 96 partes de acrilonitrilo y 4,8 partes de azobis-isobutironitrilo. El producto se separa en vacio para retirar el monómero sin reaccionar, durante 3 horas a 100-110 C.

El poliéter modificado, que contiene 20 % de poli-(metacrilato de metilo/acrilonitrilo) 60/40, produce espumas flexibles de una dureza a la compresión bastante incrementada en comparación con la composición de poliéter polioliol sin modificar.

N O T A
=====

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 el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el n  21.437/74 de 15 de mayo de 1.974; acci ndose 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 PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIETER POLIOLES; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para preparar composiciones de poliéter polioles, con un peso molecular promedio del orden de 2000 a 10.000, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un óxido de alquileo con una mezcla de sucrosa y agua o un alcohol dihidrico, siendo la relación molar de sucrosa a agua o alcohol vinílico del orden de 1:4,5 a 1:30.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de sucrosa a agua o alcohol vinílico es del orden de 1:6,5 a 1:18.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar de sucrosa a agua o alcohol vinílico es del orden de 1:7 a 1:9.

15 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol vinílico es etilenglicol o dietilenglicol.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de alquileo es óxido de propileno opcionalmente en combinación con óxido de etileno.

20 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición se modifica polimerizando en la misma uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el monómero es acrilonitrilo o una mezcla que contiene 30-70 % en peso del mismo y 70-30 % en peso de estireno o metacrilato de metilo.

30 8.- Procedimiento para preparar composiciones de poliéter polioles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 4 de Mayo 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

ALBERTO GARCÍA Y CASAS
D.º de Firmado: L. Costa Fernández
