



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO 456903	(10) A I
	(21) FECHA DE PRESENTACION	
	(22)	

Case PM. 2223

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 21288 A/76	(32) FECHA 17 Marzo 1976	(33) PAIS Italia
--	-----------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G, C08J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESPUMAS POLIURETANICAS FLEXI- BLES CON BLANDURA EXTREMADAMENTE ELEVADA"

(71) SOLICITANTE (S) MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES) Salvatore Consoli, Franco Galati.
--

(73) TITULAR (ES) MONTEDISON S.p.A.
--

(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

BOLETIN OFICIAL DE PATENTES
N.º 456903
17 MARZO 1976

NOV. 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de productos celulares y mas particularmente de espumas poliuretánicas flexibles que tienen la características de una blandura extremadamente elevada.

5.

El método para producir espumas poliuretánicas se conoce desde hace tiempo. Consiste en hacer reaccionar polioles-poliéteres con di-isocianatos, en presencia de catalizadores, agentes espumantes, tensoactivos reguladores de las células, estabilizadores y otros productos auxiliares.

10.

Los polioles-poliéteres, utilizados actualmente para la producción de espumas poliuretánicas flexibles, se preparan condensando uno o mas óxidos de alquileo sobre compuestos que tienen, por lommenos, dos átomos de hidrógeno activos, como por ejemplo glicoles, trioles, tetroles, aminas y sus mezclas.

15.

Los óxidos de alquileo mas comunmente utilizados para esta finalidad son los óxidos de etileno y propileno, empleados independientemente o mezclados entre sí.

20.

En el caso de utilizarse una mezcla de óxidos de propileno y etileno, el contenido de éstos no debe exceder del 45% en peso, por cuanto que tanto el poliol como el polímero resultante debería tener una tensión superficial excesivamente elevada que obstaculizaría un crecimiento regular del poliuretano en presencia de los tensoactivos silicónicos actualmente utilizados.

25.

El empleo de poliéteres con un elevado contenido de etileno es en cualquier caso necesario para la produc-

ción de espumas poliuretánicas flexibles con una capacidad de soporte de carga muy baja.

5. Para superar estos inconvenientes, en la patente francesa nº 2.129.823 se sugiere mejorar la elaborabilidad del poliol con un elevado contenido de óxido de etileno (58-77%), mezclándolo con otro poliol con un bajo contenido de óxido de etileno (4-15%). De este modo el sistema resultante exhibe una tensión superficial suficientemente baja para elaborarse fácilmente con las siliconas comunes.

10. De conformidad con la patente antes citada el contenido de hidroxilos primarios en ambos polioles debe ser del 35-44% en el primero y del 35-60% en el segundo, mientras que la relación entre el contenido global de óxido de etileno y el contenido global de hidroxilos primarios debe estar comprendida entre 1,3 y 1,7.

15. Un inconveniente en conexión con el procedimiento de conformidad con la patente francesa antes citada consiste en requerir el empleo de un par de polioles, no mezclables entre sí y con los inconvenientes correspondientes,

20. mientras que, además, otro inconveniente consiste en el empleo en el procedimiento de polioles que contienen un elevado porcentaje de hidroxilos primarios, que requirieron para la iniciación un solo catalizador (catalizador amínico). Este hecho impide el apropiado equilibrio de las reacciones

25. de polimerización (NCO y OH) y de las reacciones de expansión (NCO y H₂O) que, en la producción en masa continua de la técnica de espumas flexibles, se lleva a cabo por medio de un par catalizadores: uno metálico (octoato estañoso, dibutil-dilaurato de estaño, etc.) y otro amínico (aminas

torciarias).

Asi pues, el objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento que provee el empleo de un solo poliéter-poliol libre y, por tanto, no tiene los inconvenientes antes descritos en la preparación de espumas poliuretánicas flexibles.

5.

Este objeto, asi como muchos otros puede obtenerse todavía con un procedimiento de preparación para espumas poliuretánicas flexibles que tienen una blandura extremadamente elevada, que consiste en hacer reaccionar un poliisocianato con un compuesto hidroxilado, en presencia de catalizadores y agentes intumescentes o de soplado, y de otros aditivos generalmente utilizados en la producción de espumas poliuretánicas, en donde, de conformidad con este inven-

10.

to, en calidad de compuesto hidroxilado se utiliza un poliol-poliéter (A) (libre) conteniendo del 75 al 90% en peso de óxido de etileno, que presenta las características siguientes:

15.

a) una funcionalidad igual o superior a 2, pero comprendida, de preferencia, entre 3 y 4;

20.

b) un peso molecular equivalente comprendido entre 700 y 2.200 para cada grupo hidroxílico;

c) un contenido en grupos hidroxílicos primarios, con respecto al total de grupos hidroxílicos, comprendido entre 2 y 35%, y, por último:

25.

d) una relación entre el contenido de óxido de etileno y los grupos hidroxílicos primarios comprendida entre 2,1 y 42,5;

y en calidad de poli-isocianato se utiliza un producto de

la polimerización parcial del tolueno-di-isocianato con polioles-poliésteres (B), utilizándose dicho poliisocianato y dichos polioles-poliésteres (A) en cantidades tales que se obtenga una relación $\text{NCO/OH} \gg 1$, y varia en general de 1:1 a 1,15:1.

5. El tolueno-di-isocianato utilizado y que contiene en general del 80% en peso del isómero 2-4 y del 20% en peso de isómero 2-6, puede modificarse de modo que muestre un contenido porcentual distinto de los dos isómeros, como, por ejemplo, : 65% y 35% o cualquier otro de dichos valores.

10. Según otra importante característica de este invento es posible utilizar también toluen-di-isocianato no destilado o en bruto, o sea, un toluen-di-isocianato parcialmente purificado, extraído de cualquier disco de la columna de destilación. Evidentemente, queda comprendido dentro del objeto de este invento el empleo de cualquier isocianato que difiera de los indicados que presente, por lo menos, dos grupos NCO en la molécula.

15. Los polioles-poliésteres (A), que han de utilizarse en el procedimiento de conformidad con el invento, pueden elegirse dentro de una amplia gama de productos que se preparan condensando mezclas de óxidos de propileno y óxidos de etileno, y luego de óxido de propileno solo, de modo que el contenido total en el poliol obtenga por lo menos el 75% en peso de óxido de etileno.

20. La condensación se lleva a cabo sobre compuestos (iniciadores) que tienen, por lo menos, dos átomos de hidrógeno activos, tales como glicoles, trioles, tetroles, etc., aminas, alcanolaminas y poliaminas o sus mezclas.

25.

La alternativa de los óxidos de etileno y propileno a lo largo de las cadenas poliméricas del polirol puede ser cualquiera, siempre que el terminal se efectúe con óxido de propileno solo.

5. Ejemplos representativos de polioles-poliésteros que han de utilizarse de conformidad con este invento son las mezclas que contienen globalmente del 75% al 90% en peso de óxido de etileno, terminan con un óxido de propileno y el iniciador es un glicol tal como di-propilenglicol, un triol tal como glicerina o trimetilolpropano, un tetrol tal como pentaeritritol, una diamina tal como etilendiamina, una alcanolamina tal como trietanolamina o mezclas de dos o más de los compuestos anteriormente citados.

10. De modo análogo, los productos a base de toluendiisocianato que han de utilizarse en el procedimiento de conformidad con este invento, puede elegirse de entre una amplia gama de productos obtenidos mediante una pre-polinización parcial del toluendiisocianato con polioles-poliésteros (B) con una funcionalidad igual a 2 o superior, pero comprendida, de preferencia, entre 3 y 4, con un peso equivalente comprendido entre 400 y 1500 y conteniendo óxido de propileno y eventualmente óxido de etileno hasta el 3% en peso sobre el peso total de la mezcla de los dos óxidos.

15. Estos polioles (B) se preparan siguiendo métodos similares a los descritos para los polioles (A).

20. De este modo se obtienen productos finales que tienen un contenido de NCO libre comprendido entre 15% y 40%. Ejemplos representativos de estos productos son los productos obtenidos a partir de toluendiisocianato, eventualmente no

25.

- destilado o bruto, en donde la relación de isómeros 2-4/2-6 es 80/20 o 65/35, y de polioles-poliéteres de óxido de propileno y dioles o triolos, con un peso equivalente comprendido entre 1000 y 1500, en cantidades tales que se obtenga un contenido de NCO libre comprendido entre 20% y 35%.

5. El procedimiento para la producción de espumas poliuretánicas blandas y extrablandas de conformidad con este invento, puede llevarse a cabo con técnicas que son bien conocidas por los expertos en el arte, como por ejemplo, las expuestas por "Saunders & Frisch" en "POLYURETHANES, CHEMISTRY and TECHNOLOGY", parte II, Interscience, New York - 1964.

10. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar con mayor claridad el invento pero sin que impliquen limitación alguna del mismo.

15. Las cantidades de los diversos componentes de las formulaciones se expresan en partes en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLOS núms. 1-3

20. Mediante condensación random sobre trimetilolpropano de una mezcla al 80% de óxido de etileno y 20% de óxido de propileno, luego de óxido de propileno solo, de modo que se obtenga una cantidad total de óxido de etileno del 75%, y después tratamiento del producto, para eliminar el catalizador de poliaducción, se obtiene un poliol-poliéter (A) con un número hidroxilo de 42 y conteniendo el 12% de grupos hidroxílicos primarios y un peso equivalente de 1336.

Este poliol-poliéter se adiciona con agentes

auxiliares de tipo estandard, cuyas características y cantidades se exponen en la Tabla I, haciendo uso de un agitador rápido (3000 rpm).

5. Después de la homogeneización del polirol-poliéster + mezcla de aditivos auxiliares, se adiciona la cantidad de isocianato polimérico necesaria para obtener una relación NCO/OH tal como se indica en la Tabla I.

10. Para este fin se utiliza el producto obtenido haciendo reaccionar 117 partes de toluendiisocianato (relación de isómeros 2-4/2-6 = 72,5/27,5) con 100 partes de un polirol-poliéster (B) a partir de glicerina y óxido de propileno, con un peso equivalente de 1533 y un número de OH igual a 36,6, de forma que se obtenga al final de la reacción un contenido de grupos de NCO libres del 24%.

15. La mezcla de polirol-poliéster + aditivos + isocianato polimérico se mantiene luego bajo agitación durante unos pocos segundos y luego se vierte en una matriz de 50x50x40 cm, en donde toma forma la espuma, crece y, al término de la expansión, se deja en reposo durante 24 horas. A continuación
20. se determina la densidad y la capacidad de soporte de carga de las espumas. Los resultados de estas determinaciones se exponen en la Tabla I.

25. Según se apreciará fácilmente, las espumas de conformidad con este invento se caracterizan por una capacidad de soporte de carga muy baja, tanto en el caso de productos obtenidos de formulaciones sin un agente de soplado (triclorofluorometano: ejemplo 1), como en el caso de productos de una densidad inferior (ejemplos 2 y 3) (preparados a partir de formulaciones conteniendo el agente de soplado).

EJEMPLOS núms. 4-6

- Para estos ejemplos se utilizó una máquina tipo Admiral 100-6WG de seis componentes, utilizando poliál-poliéster (A) e isocianato polimérico de un tipo distinto del de los ejemplos 1-3. Mas particularmente se utilizó un poliál-poliéster (A) obtenido mediante condensación random sobre glicerina de una mezcla de óxido de etileno al 77% y óxido de propileno al 23% y luego de óxido de propileno solo; de modo que se obtuviera una cantidad total de óxido de etileno del 76%. Después de un tratamiento para eliminar el catalizador de poliaducción, se obtuvo un producto con un número de hidroxilos igual a 46 y conteniendo el 20% de grupos hidroxílicos primarios, y con un peso equivalente de 1220. En calidad de isocianato polimérico se utilizó el producto obtenido haciendo reaccionar 146 partes de toluendiisocianato (relación de isómeros 2-4/2-6 igual a 80/20) con 100 partes de un poliál-poliéster (B) de trimetilolpropano y óxido de propileno, con un peso equivalente de 1000 y un número de OH = 56, de modo que se obtuvo al final de la reacción un contenido de grupos de NCO libres del 27%.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

En la tabla II se exponen las formulaciones de partida y las características de las espumas obtenidas.

- También en este caso se obtuvieron espumas con una capacidad de soporte de carga muy baja.
- 25.
-

TABLA I

Ejemplo nº	1	2	3
Poliol-poliéster (A)	100	100	100
Agua	2,6	2,6	2,6
5. Triclorofluorometano	-	7	15
Tricetilendiamina	0,13	0,12	0,15
Cetoato estannoso	0,20	0,25	0,30
Silicona F-260 (1)	1,0	1,2	1,4
Isocianato polimérico			
10. (Relación RCO/OH)	1,02	1,05	1,07
Densidad de espuma, g/l.	46	32	25
Capacidad de soporte de carga, Kg/322 cm ² (una pieza de prueba de 10 cm de espesor) (2):			
15. 25%	6,3	3,6	2,8
50%	8,6	4,5	3,4
65%	13,3	6,4	4,6

(1) Producto comercializado por Shin-Etsu Chemical Industry

(2) Determinado según la norma ASTM D 1564-71E.

TABLA II

Ejemplo Nº	4	5	6	
Poliol-poliéster (A)	100	100	100	
Agua	4	4	4	
5. Triclorofluorometano	-	8	16	
Trietilendiamina	0,08	0,08	0,12	
Dimetiletanolamina	-	0,10	-	
Octoato estannoso	0,22	0,24	0,25	
Silicona F-260 (1)	1,3	1,4	1,5	
10. Isocianato polimérico (Relación NCO/OH)	1,03	1,04	1,06	
Densidad de la espuma, g/l	31	24	20	
Capacidad de soporte de carga, Kg/322 cm ² (una pieza de prueba de 10 cm de espesor (2)				
	25 %	5,4	3,2	2,5
	50 %	7,5	5,4	4,4
	65 %	10,7	8,4	6,4

(1) Producto comercializado por Shin-Etsu Chemical Industry.

20. (2) Determinado según la norma ASTM D 1564- 71E.

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud Italiana 21288 A/76 de fecha 17 de Marzo de 1976.

1.- Procedimiento para la preparación de espumas poliuretánicas flexibles con blandura estromadamamente elevada, formadas mediante reacción de un poliisocianato con

- un compuesto hidroxilado, en presencia de catalizadores, agentes intumescentes y otros aditivos, en general utilizados en la producción de espumas poliuretánicas, caracterizado porque se hace reaccionar el poliisocianato con un compuesto hidroxilado del tipo poliol-poliéster (A) (libre), conteniendo del 75% al 90% en peso de óxido de etileno, y que muestra las características siguientes:
5. a) una funcionalidad igual o superior a 2; pero de preferencia comprendida entre 3 y 4;
 10. b) un peso molecular equivalente comprendido entre 700 y 2.200 por grupo hidroxílico;
 - c) un contenido en grupos hidroxílicos primarios, con respecto al total de grupos hidroxílicos, comprendido entre 2% y 35%, y, por último,
 15. d) una relación contenido de óxido de etileno/grupos hidroxílicos primarios comprendida entre 2,1 y 42,5; y seleccionándose en calidad de poli-isocianato el producto de la polimerización parcial del toluendiisocianato con polioles-poliésteres (B) conteniendo óxido de propileno y eventualmente óxido de etileno hasta el 3% en peso de la mezcla de los dos óxidos, utilizándose dicho poliisocianato y dichos polioles-poliésteres en cantidades tales que la relación
 20. NCO/OH entre el número de grupos isocianato y el número de grupos hidroxílicos sea > 1 .
 25. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos polioles-poliésteres (A) se forman previamente por condensación de mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno, y luego de óxido de propileno solo, de modo que el contenido total en el poliol

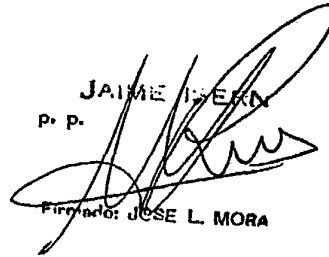
- obtenga, por lo menos, el 75% en peso de óxido de etileno, dejando que la condensación se produzca sobre compuestos (iniciadores) con, por lo menos, dos átomos de hidrógeno activos, como, por ejemplo, glicoles, trioles, tetroles, etc., aminas, alcanolaminas y poliaminas o sus mezclas.
- 5.
- 3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque dichos polioles-poliéteres (A) contienen del 75% al 90% en peso de óxido de etileno, porque terminan con óxido de propileno y porque el iniciador es un glicol tal como: dipropilenglicol, un triol tal como glicorina o trimetilolpropano, un tetrol tal como pentacritritol, una diamina tal como alquendiamina, una alcanolamina tal como trietanolamina o mezclas de dos o más de los compuestos antes citados.
- 10.
- 4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dichos polioles-poliéteres (B) tienen una eficacia $\gg 2$ y comprendida, de preferencia, entre 3 y 4, y porque tienen un peso molecular equivalente comprendido entre 400 y 1500, de preferencia entre 1000 y 1500.
- 15.
- 5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dichos productos de la polimerización parcial de toluendiisocianato con polioles-poliéteres (B) muestran un contenido en grupos NCO libres comprendido entre 15% y 40%, pero comprendido, preferentemente, entre 20% y 35%.
- 20.
- 6.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación NCO/OH es $\gg 1$ y varía entre 1 y 1,15.
- 25.

7.- Procedimiento para la preparación de espumas poliuretánicas flexibles con blandura extremadamente elevada.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16. MAR. 1977

P.a.

JAIMÉ IZERRA
P. P.

Firmado: JOSÉ L. MORA

mpc.