

16 MAR. 1978

ES

NUMERO
460546

A 1



ESPAÑA

CONCEDIDA

Case PM. 2292

PATENTE DE INVENCIÓN

FECHA DE PRESENTACION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
25181 A/76	9 Julio 1976	Italia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCIÓN

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIOLES MODIFICADOS"

71 SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

72 INVENTOR (ES)

Pierluigi FATUTTO

73 TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

**POOR
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a polioles modificados y al procedimiento para su preparación y, más particularmente, a polioles modificados con poliisocianatos, que pueden utilizarse, entre otros, como componentes para formulaciones para poliuretanos o poliuretanos - isocianuratos.

10. Los polioles utilizados como componentes para formulaciones para poliuretanos están constituidos, por lo general, por productos obtenidos a partir de la policondensación de óxido de etileno, óxido de propileno y glicoles respectivos, en presencia de compuestos polihidroxílicos, tal como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, o alcanolaminas polifuncionales, tal como, por ejemplo, etilendiaminas, trietanolamina y similares.

15. Estos polioles tienen pesos moleculares bastante elevados, comprendidos, por lo general, entre 300 y 6000.

20. Estos compuestos, debido a la reacción con poliisocianatos en presencia de catalizadores apropiados, conducen a poliuretanos o a poliuretanos - isocianuratos, dependiendo de la relación equivalente (NCO/OH) y de la relación ponderal.

25. Un inconveniente común de estos polioles consiste en que sus cadenas poliméricas exhiben cierto número de enlaces C-O-C (enlaces etéreos), que son muy sensibles a la acción del calor y de la llama y que, por consiguiente, hacen descender notablemente las caracterís-

ticas de resistencia al fuego y al calor de los poliuretanos de éstos obtenidos.

5. En caso de que, para obviar estos inconvenientes, se utilicen dioles o polioles que no contengan o contengan escasamente enlaces etéreos, es necesario utilizar compuestos con un peso molecular relativamente bajo, generalmente inferior a 300, para reducir la cantidad de dioles o polioles con respecto a los poliisocianatos. Sin embargo, en este caso, surgen serias dificultades ya que estos
10. productos son excesivamente reactivos y demasiado poco viscosos para poder proporcionar espumas poliuretánicas con propiedades mecánicas aceptables (especialmente friabilidad).

15. Así pues, constituye un objeto del presente invento el proporcionar polioles exentos de los inconvenientes antes citados.

Otro objeto consiste en proporcionar formulaciones aptas para conducir a espumas poliuretánicas exentas de los inconvenientes antes citados.

20. Estos y otros objetos se obtienen con polioles modificados que, de conformidad con este invento, están constituidos por el producto de reacción de dioles que tiene un peso equivalente comprendido entre 30 y 150 y poliisocianatos que tienen un peso equivalente comprendido
25. entre 50 y 200, caracterizándose además dichos productos reaccionales por una relación ponderal diol/isocianato comprendida entre 10 y 1, preferencia entre 5 y 1,6 y por relaciones equivalentes OH/NCO comprendidas entre 3 y 50 de preferencia entre 4 y 10.

5. Los dioles que han de utilizarse de conformidad con el presente invento son del tipo que tienen una cadena parafínica lineal o ramificada, o del tipo etéreo, con dos hidroxilos libres, ya sean ambos primarios o ambos secundarios, o uno primario y el otro secundario.

Ejemplos típicos de estos compuestos son monopropilenglicol ($\text{OH} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$) y dietilenglicol ($\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$).

10. Los poliisocianatos que han de utilizarse de conformidad con el presente invento se eligen de una amplia gama de productos di- o polifuncionales, de preferencia del tipo aromático.

15. Ejemplos típicos de estos poliisocianatos son 2,4- y/o 2,6-toluen-diisocianato (TDI), 4,4-difenilmetan-diisocianato (MDI) y polifenilpolimetilen-poliisocianatos (CRUDE MDI).

20. Los polioles-poliéteres modificados de conformidad con este invento son, por lo general, líquidos de viscosidad media o alta, conteniendo cierto número de grupos OH libres y grupos $-\text{NH}-$ libres.

El número de grupos OH libres depende de la relación diol/poliisocianato y de las condiciones reaccionales.

25. Los polioles-poliéteres modificados de conformidad con este invento exhiben además una densidad comprendida entre 1,0 y 1,3 g/cm^3 a 20°C.

Estos productos son particularmente apropiados para utilizarse como componentes poliólicos de formulaciones para poliuretanos o poliuretanos-isocianuratos. Pa-

ra este fin se utilizan en substitución de, o en mezcla con, los polioles convencionales normalmente utilizados.

5. El empleo de los polioles de conformidad con el presente invento permite eliminar o, en cualquier caso, reducir considerablemente, la utilización de aditivos ignífugos, obteniéndose todavía productos autoextinguibles o, de cualquier modo, productos que se caracterizan por una baja velocidad de combustión.

10. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor las características esenciales del presente invento industrial sin que impliquen limitación alguna del mismo.

EJEMPLO 1.

15. En un matraz de vidrio de 3 litros se introdujeron, a la temperatura del ambiente, 1000 g de monopropilenglicol (peso equivalente = 38). Se adicionaron, bajo agitación, 100 g de CRUDE MDI (polimetilendifenil-diisocianato con un peso equivalente de 140). Al principio de la reacción se formó una emulsión de color crema;
20. luego, después de agitarse 10 minutos, con lo que la temperatura se elevó hasta 60°C, el líquido se volvió límpido y de color ambar. A continuación se adicionaron gradualmente, bajo agitación, otros 400 gramos de CRUDE MDI, prosiguiéndose la agitación hasta que el líquido se volvió
25. de nuevo límpido.

La relación ponderal entre monopropilenglicol e isocianato fue de 2:1, mientras que la relación equivalente fue de 7,4:1.

El polirol así obtenido exhibió una densidad de

1,13 g/cm³, una viscosidad Brookfield de 10.000 cps a 20°C, un peso equivalente de 66 con relación a solo los grupos OH y de 57 con relación a la suma de OH + NH.

EJEMPLO 2.

5. En un matraz de vidrio de 3 litros se introdujeron, a la temperatura del ambiente, 1000 g de dietilenglicol (peso equivalente = 53). Bajo agitación se le adicionaron 100 g de CRUDE MDI (peso equivalente = 140).

10. Al principio de la reacción se formó una emulsión de color crema; luego, después de agitarse 10 minutos, durante cuyo tiempo la temperatura se elevó hasta 60°C, el líquido se volvió límpido y de color ambar.

15. Se adicionaron gradualmente otros 400 g de MDI (CRUDE) bajo agitación y se prosiguió la agitación hasta que el líquido se volvió de nuevo límpido.

La relación ponderal entre dietilenglicol e isocianato fue de 2:1, mientras que la relación equivalente fue de 5,3:1.

20. El polirol resultante mostró una densidad de 1,18 g/cm³, una viscosidad Brookfield de 9000 cps a 20°C, un peso equivalente de 98 con respecto a OH y de 79,5 con respecto a la suma de OH + NH.

EJEMPLO 3.

25. Se operó como en el ejemplo 2, pero utilizando una relación ponderal glicol/isocianato = 100/35, y una relación equivalente = 7,5:1.

El polirol así obtenido mostró un peso equivalente de 91,7 con respecto a los grupos OH y de 79,5 con respecto a la suma de OH + NH. La viscosidad Brookfield fue de 1368 cps a 25°C y la densidad de 1,18 g/cm³ a 22°C.

EJEMPLO 4.

Se preparó una espuma poliuretánica utilizando un aparato de laboratorio equipado con agitador eléctrico del tipo de hélice marina y con un molde de 70x60x60 ,
5. siendo el tiempo de crema de 25 segundos.

La formulación de partida tuvo la composición cualitativa-cuantitativa siguiente:

Poliol del tipo descrito en el ejemplo 1

	precedente	100 partes en peso
10.	Glicerina	3,34 " " "
	Dimetilciclohexilamina	2,00 " " "
	Silicona DG 193 (1)	1,30 " " "
	Triclorofluorometano	25,00 " " "
	CRUDE MDI (2)	220 " " "

15. (1) Tensioactivo producido por Dow Corning, comercializado como SILICONE DG 193;

(2) Polifenil-polimetilen-poliisocianato producido por Montedison y comercializado como TEDIMON 31.

La espuma poliuretánica resultante exhibió

20. las características siguientes:

Densidad (ASTM D 1622-63)	48 Kg/m ³
Resistencia a la compresión (ASTM C 1621/63)	3,3 Kg/cm ²
Resistencia a la flexión (ASTM D 790/66)	7,2 Kg/cm ²
Friabilidad (ASTM C 421/67)10'	1% en peso de

25.

Estabilidad dimensional (ASTM D 2126/66) :	perdida
24 horas a 100°C	-0,3% en volumen
24 " a 150°C	+ 21% " "
Poder de autoextinción (ASTM 1692)	A.E. (autoextin-

Prueba de Butler Chinney (ASTM D 3014/74) guente)
25% en peso de
pérdida.

EJEMPLO 5.

5. Operando según el ejemplo 4 se utilizó una
formulación de partida con la composición cualitativa-cuan-
titativa siguiente:

Poliol del tipo descrito en el ejemplo 3
precedente 18,7 partes en peso

10. Dietilenglicol conteniendo 15%
de CH₃COOK 5,3 " " "
Trietilamina 0,5 " " "
tris(beta-cloroetil)fosfato 15 " " "
Triclorofluorometano 20 " " "

15. CRUDE MDI 100 " " "

De este modo se obtuvo una espuma poliuretánica
que exhibió las características siguientes:

Densidad 36 kg/m³
Friabilidad 10' 1 % en peso de
pérdida

20. Poder de autoextinción no combustiona
Prueba de Butler Chinney 27% en peso de
pérdida.

EJEMPLO 6.

25. Operando según el ejemplo 4, se utilizó una for-
mulación de partida con la composición cualitativa-cuantita-
tiva siguiente:
Poliol del tipo descrito en el ejemplo 1
precedente 28,7 partes en peso

	Dietilenglicol conteniendo 15% de			
	CH ₃ COOK	5,3	partes	en peso
	Trietilamina	0,3	"	" "
	Dibutil-dilaurato estánnico	0,1	"	" "
5.	Tris(beta-cloroetil)fosfato	15	"	" "
	Trifluoroclorometano	20	"	" "
	CRUDE MDI	100	"	" "

Se obtuvo de este modo una espuma poliuretánica que exhibió las características siguientes:

10.	Densidad	36	kg/m ³
	Friabilidad 10'	2%	en peso de pérdida
	Poder de autoextinción		no combustiona
	Prueba de Butler Chinney	22%	en peso de pérdida.
15.			

= . =

REIVINDICACIONES


20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 25181 A/76 del 9 de Julio de 1976.

25. 1. Procedimiento para la preparación de polioles modificados, caracterizado porque en su realización se hacen reaccionar dioles con un peso equivalente comprendido entre 30 y 150, con poliisocianatos con un peso equivalente comprendido entre 50 y 200, conduciéndose la reacción en forma tal que se mantiene entre ambos componentes una relación ponderal diol/isocianato comprendida entre 10 y 1, de preferencia entre 5 y 1,6 y una relación equivalente

OH/NCO comprendida entre 3 y 50, de preferencia entre 4 y 10.

5. 2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización los dioles que participan en la reacción se seleccionan entre los del tipo que tienen una cadena parafínica lineal o ramificada, o del tipo etéreo con dos hidroxilos libres primarios y/o secundarios.
10. 3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque preferentemente dicho diol es mono-propilenglicol.
4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque también preferentemente dicho diol es dietilenglicol.
15. 5. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en su realización se seleccionan como poliisocianatos participantes en la reacción los productos di- o poli-funcionales del tipo aromático.
20. 6. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque de un modo preferente dichos poliisocianatos se eligen entre 2,4- y 2,6-toluen-diisocianato, 4,4'-difenil-metan-diisocianato (MDI y polifenil-polimetilen-poliisocianatos (CRUDE MDI).
25. 7. Procedimiento para la preparación de poli-oles modificados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.



Madrid, a - 8 JUL. 1977

p. a.

JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

