



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAzione
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900918088
Data Deposito	23/03/2001
Data Pubblicazione	23/09/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

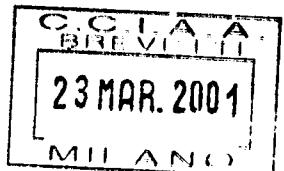
Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI SCHIUME POLIURETANICHE VISCOELASTICHE.

MI 2001 A 000619 *MW*

Titolo: Procedimento per la preparazione di schiume poliuretaniche viscoelastiche.

A nome: ENICHEM S.p.A. con sede in San Donato Milanese, piazza Boldrini 1.



La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di schiume poliuretaniche viscoelastiche.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di schiume poliuretaniche viscoelastiche a partire da un componente isocianico a base di MDI (difenilmetano diisocianato).

Con il termine "schiume poliuretaniche viscoelastiche", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intendono gli espansi o le schiume poliuretaniche da blocco e da stampaggio (a caldo e a freddo) con densità sostanzialmente compresa fra 50 e 100 kg/m³ ed aventi valori di resilienza, misurata secondo la norma UNI 6357, inferiori al 30% e valori di compression set a 23°C, misurato secondo la norma ISO 1856, inferiore al 3%. Si tratta, quindi, di schiume che hanno la caratteristica di riprendere la loro forma originale dopo essere state compresse e di ritornare a tale forma lentamente. Questi materiali trovano impiego nella preparazione di oggetti ad assorbimento d'urto o nel settore dell'arredamento per preparare materassi e cuscini o, più in generale, in tutte quelle applicazioni dove devono sostenere un oggetto in grado di muoversi senza saltare o rimbalzare.

Sono noti in letteratura procedimenti per preparare schiume

poliuretaniche sostanzialmente con le caratteristiche sopra descritte. Ad esempio, nei brevetti USA 4.107.102, 4.4.158.087 e 4.209.593 si descrivono procedimenti per la preparazione di schiume poliuretaniche con proprietà viscoelastiche.

In generale, le schiume poliuretaniche viscoelastiche si preparano facendo reagire toluene diisocianato (TDI) con un composto poliolico che comprende un poliolo polietere o poliestere, oltre agli additivi convenzionali per questo tipo di reazioni. L'utilizzo del TDI presenta tuttavia problemi di natura igienico-ambientale sia in fase di preparazione della schiuma che durante l'utilizzo, per l'eventuale presenza di monomero non reagito che può essere rilasciato dal manufatto dopo la sua preparazione.

L'utilizzo di isocianati alternativi, come lo MDI, richiede accorgimenti particolari, come l'impiego di polioli poliesteri o di additivi addizionali che garantiscano l'ottenimento delle proprietà viscoelastiche. Infatti, come di seguito dimostrato, l'uso di MDI con i reagenti convenzionali per la sintesi di resine poliuretaniche tende a formare schiume flessibili tradizionali o a formare materiali non espansi (collassati).

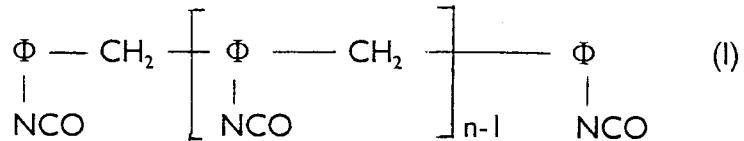
Contrariamente a quanto ritenuto fino ad oggi, la Richiedente ha invece trovato che è possibile preparare schiume poliuretaniche viscoelastiche a partire da un formulato a base di MDI e di reagenti convenzionali come i polioli polieteri, senza incorrere negli inconvenienti tipici della tecnica nota.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un

procedimento per la preparazione di schiume viscoelastiche con densità compresa fra 50 e 100 kg/m³ che comprende far reagire:

a) un componente isocianico con funzionalità isocianica compresa fra

2,1 e 2,7 di formula generale (I):



dove Φ rappresenta un gruppo fenile ed n è un numero intero maggiore o uguale a 1;

b) un componente poliolico comprendente:

i) 80-100% in peso di un poliolo polietere bifunzionale con peso molecolare medio compreso fra 1000 e 4000, preferibilmente tra 1500 e 3000;

ii) 0-5% in peso, preferibilmente 1-5%, di un alcol monofunzionale R-OH in cui R è un radicale (iso)alchilico C_1-C_{20} ;

iii) 0-20% in peso, preferibilmente 5-15%, di un poliolo con funzionalità uguale o maggiore di tre e peso molecolare medio compreso fra 92 e 4000; e

iv) acqua in quantità tale da garantire le densità sopramenzionate.

Il componente isocianico di formula generale (I) è un prodotto noto, ottenuto dalla fosgenazione di condensati formaldeide-anilina e generalmente denominato MDI grezzo o MDI polimerico. Per ottenere la funzionalità isocianica desiderata di 2,1-2,7 il componente isocianico di formula (I), se necessario, viene diluito con 4,4'-difenilmetano diisocianato, eventualmente in miscela con il suo isomero 2,4'.

Il poliolo polieterere bifunzionale (i) impiegato nella preparazione degli espansi viscoelastici secondo il procedimento oggetto della presente invenzione può essere scelto i polioli polieteri ottenuti per condensazione di ossidi olefinici C₂-C₆ su composti (starter) aventi due atomi di idrogeno attivi, come dietilenglicole o dipropileneglicole. Come ossidi olefinici sono preferiti l'ossido di etilene, l'ossido di propilene o le loro miscele.

Esempi rappresentativi di polioli con funzionalità superiore a tre da utilizzare secondo la presente invenzione sono i polioli polieteri a base di etilenossido e/o propilenossido ed in cui lo starter è un triolo come glicerina o trimetilolpropano; un tetrolo come pentaeritrolo; una alanolammina come trietanolammina, oppure un idrossi alcano polifunzionale come xilitolo, arabitolo, sorbitolo, mannitollo, ecc.

Questi polioli possono essere usati come tali oppure possono contenere in dispersione o parzialmente aggraffate alle catene polioliche, particelle solide, preferibilmente polimeriche, con dimensioni inferiori ai 20 micrometri. Polimeri adatti a questo scopo sono: poliacrilonitrile, polistirolo, polivinilcloruro, ecc, o loro miscele o loro copolimeri, oppure i polimeri a base ureica. Dette particelle solide possono essere preparate per polimerizzazione in situ nel poliolo o essere preparate a parte e aggiunte in un secondo tempo al poliolo.

La composizione poliolica, generalmente, comprende anche ulteriori additivi comunemente impiegati nella preparazione di espansi poliuretanici quali catalizzatori amminici, come trietilendiammina, e/o metallici come ottoato stannoso, regolatori di celle, stabilizzanti alla

termo-ossidazione, pigmenti, antifiamma, ecc. Dettagli sulla polimerizzazione dei poliuretani sono descritti nel testo "Saunders & Frisch - Polyurethanes, Chemistry and Technology" Interscience, New York, 1964.

Nella realizzazione degli espansi poliuretanici viscoelastici secondo il procedimento oggetto della presente invenzione l'agente d'espansione è costituito principalmente da acqua. L'acqua ha una funzione critica in quanto attraverso essa si ha formazione di legami ureici associata a sviluppo di anidride carbonica che provoca il processo di espansione/rigonfiamento della resina poliuretanica con l'ottenimento della viscoelasticità. Quantità d'acqua comprese fra 1 e 3 parti in peso rispetto a 100 parti di componente poliolico sono quelle più comunemente usate.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa di seguito vengono riportati alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

ESEMPIO I

42,7 parti in peso di un componente isocianico di formula generale (I) e funzionalità isocianica di 2,2 (TEDIMON 4420 della Enichem S.p.A.) vengono fatte reagire, secondo la tecnica di "free rising", con un formulato poliolico costituito da 95 parti in peso di un poliolo polietere bifunzionale di peso molecolare medio pari a 2000 (TERCAROL VD 2000 della Enichem S.p.A.); 5 parti in peso di polietere trifunzionale di peso molecolare medio 300 (TERCAROL G 310, Enichem S.p.A.); 1,5 parti in peso di acqua; 0,7 parti di un tensioattivo

siliconico (TEGOSTAB B 8002 della Goldschmidt); 0,05 parti in peso di ammina alifatica terziaria (NIAX A-1, Witco Corporation); 0,23 parti in peso di dibutildilaurato di stagno e 0,5 parti in peso di dietanolammina.

L'indice di reazione è uguale a 100.

Al termine della reazione si ottiene una schiuma viscoelastica avente densità di 65 kg/m³, compression set di 2,35% e resilienza di 24%.

ESEMPIO 2 (Comparativo)

Si opera come nell'esempio 1 salvo utilizzare 39,2 parti di 4,4'-difenilmetano diisocianato contenente al posto del TEDIMON 4420 e 0,25 parti in peso di un catalizzatore amminico (NIAX A 107 della Witco Corporation). Al termine della reazione si ottiene un prodotto collassato.

ESEMPIO 3

43,3 parti in peso di TEDIMON 4420 vengono fatte reagire, secondo la tecnica di "free rising", con un formulato poliolico costituito da 93 parti in peso di un poliolo polietere bifunzionale di peso molecolare medio pari a 2000 (TERACAROL VD 2000); 7 parti in peso di polietere trifunzionale di peso molecolare medio 300 (TERCAROL G 310); 1,5 parti in peso di acqua; 0,7 parti di un tensioattivo siliconico (TEGOSTAB B 8002); 0,3 parti in peso di dibutildilaurato di stagno, 0,05 parti in peso di NIAX A 107 e 0,1 parti in peso di dimetiletanolammina (DABCO DMEA della Air Products). L'indice di reazione è uguale a 98.

Al termine della reazione si ottiene una schiuma viscoelastica avente densità di 55kg/m³, compression set di 3,5% e resilienza di 29%

ESEMPIO 4

43,75 parti in peso di TEDIMON 4420 vengono fatte reagire, secondo la tecnica di "free rising", con un formulato poliolico costituito da 95 parti in peso di un poliolo polietere bifunzionale di peso molecolare medio pari a 2000 (TERCAROL VD 2000); 5 parti in peso di polietere trifunzionale di peso molecolare medio 300 (TERCAROL G 310); 1 parte in peso di poliolo polietere trifunzionale di peso molecolare medio 4000 (TERCAROL 241 della Enichem S.p.A.); 1,6 parti in peso di acqua; 0,8 parti di un tensioattivo siliconico (TEGOSTAB B 8002); 0,23 parti in peso di dibutildilaurato di stagno e 0,5 parti in peso di dimetiletanolammina. L'indice di reazione è uguale a 100.

Al termine della reazione si ottiene una schiuma viscoelastica avente densità di 77 kg/m³, compression set di 2,70% e resilienza di 28%.

ESEMPIO 5 (Comparativo)

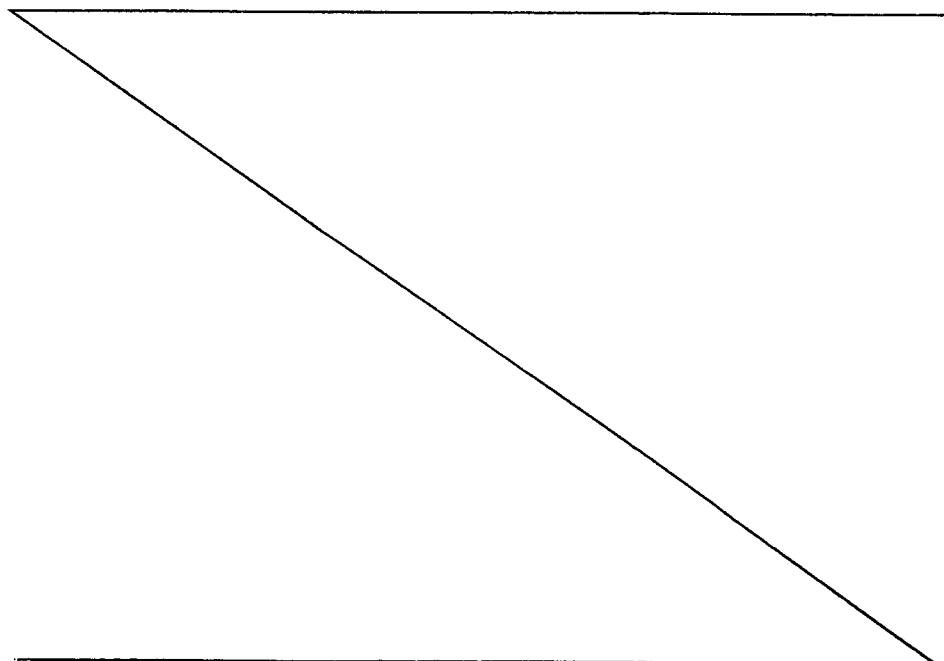
60,5 parti di TEDIMON 4420 vengono fatte reagire, secondo la tecnica di "free rising", con un formulato poliolico costituito da 90 parti in peso di un poliolo polietere trifunzionale di peso molecolare medio pari a 6000 (TERCAROL 427 della Enichem S.p.A.); 10 parti in peso di poliolo polietere trifunzionale di peso molecolare medio pari a 4000 (TERCAROL 241); 3,1 parti in peso di acqua; 3,5 parti in peso di dietanolammina; 0,15 parti in peso di ammina alifatica terziaria (DABCO 33 LV); 0,8 parti in peso di un tensioattivo siliconico (TEGOSTAB B 8636); 0,15 parti di dibutildilaurato di stagno (DABCO T-12 della Air Products). L'indice di reazione pari a 100. Al termine della reazione si

ottiene una schiuma ad alta resilienza, avente densità di 36Kg/m³, compression set di 11,5% e resilienza di 51%.

ESEMPIO 6

In un stampo di forma cubica vengono alimentati, dopo premiscelazione, 37,6 parti di TEDIMON 4420 ed un formulato poliolico costituito da 90 parti in peso di un poliolo polietere bifunzionale di peso molecolare medio pari a 2000 (TERCAROL VD 2000); 10 parti in peso di polietere esafunzionale di peso molecolare medio 2700 (GLEN DION PS 1504 della Enichem S.p.A.); 1,6 parti in peso di acqua; 0,3 parti di un tensioattivo siliconico (TEGOSTAB B 8002); 0,3 parti in peso di catalizzatore amminico (NIAZ A-1) e 0,6 parti in peso di dietanolammina. L'indice di reazione è uguale a 95.

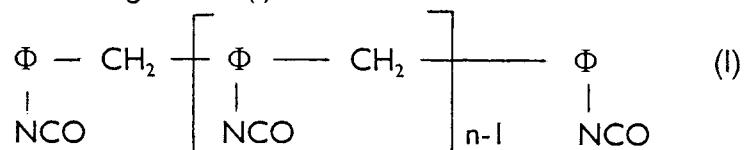
Al termine della reazione si ottiene una schiuma viscoelastica avente densità di 100 kg/m³, compression set di 2,1% e resilienza di 18%.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di schiume viscoelastiche con densità compresa fra 50 e 100 kg/m³ che comprende far reagire:

a) un componente isocianico con funzionalità isocianica compresa fra 2,1 e 2,7 di formula generale (I):



dove Φ rappresenta un gruppo fenile ed n è un numero intero maggiore o uguale a 1;

b) un componente poliolico comprendente:

- i) 80-100% in peso di un poliolo polietere bifunzionale con peso molecolare medio compreso fra 1000 e 4000, preferibilmente tra 1500 e 3000;
- ii) 0-5% in peso di un alcol monofunzionale R-OH in cui R è un radicale (iso)alchilico C₁-C₂₀;
- iii) 0-20% in peso di un poliolo con funzionalità uguale o maggiore di tre e peso molecolare medio compreso fra 92 e 4000; e
- iv) acqua in quantità tale da garantire le densità sopramenzionate.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il componente isocianico di formula generale (I) è ottenuto dalla fosgenazione di condensati formaldeide-anilina ed è opzionalmente diluito con 4,4'-difenilmetano diisocianato, eventualmente in miscela con il suo isomero 2,4'.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il poliolo polietere bifunzionale (i) è scelto fra i polioli polieteri ottenuti per

condensazione di ossidi olefinici C₂-C₆ su composti (starter) aventi due atomi di idrogeno attivi.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il poliolo con funzionalità uguale o maggiore di tre e peso molecolare medio compreso fra 92 e 4000 è impiegato in quantità compresa fra 5 e 15% in peso.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i polioli con funzionalità superiore a tre sono i polioli polieteri a base di etilenossido e/o propilenossido ed in cui lo starter è un triolo, un tetrolo, una alconolammina oppure un idrossi alcano polifunzionale.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acqua è utilizzata in quantità comprese fra 1 e 3 parti in peso rispetto a 100 parti di componente poliolico.

Milano, 23 MAR. 2001

GBC

Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

