



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900365641
Data Deposito	06/05/1994
Data Pubblicazione	06/11/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

PREPARAZIONE DI SCHIUME POLIURETANICHE RIGIDE CON L'IMPIEGO DI POLIOLI
POLIESTERI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Preparazione di schiume poliuretaniche rigide con
l'impiego di polioli poliesteri"

Di: C.O.I.M. S.p.A., nazionalità italiana, Via Manzoni, 28/32, 20019 Settimo Milanese (Milano)

Inventori designati: Roberto FRIGO, Giovanni BELLINI

Depositata il: 6 maggio 1994

TO 94A000367

La presente invenzione si riferisce alla produzione di schiume poliuretaniche rigide, ottenute dalla reazione di un isocianato con una miscela reattiva comprendente polioli poliesteri in presenza di un agente espandente.

La necessità di eliminare l'impiego dei cloro-fluoro-carburi (CFC) per ragioni ambientali ha focalizzato gli sforzi e le risorse dell'industria nel trovare possibili alternative di prodotti e tecnologie nelle applicazioni dove essi trovavano impiego.

Nelle schiume poliuretaniche rigide, il CFC non viene utilizzato solo come espandente fisico, ma come componente funzionale, soprattutto in relazione al suo contributo al potere di isolamento termico; il cloro contenuto nella sua molecola, liberandosi in caso di incendio, diminuisce la capacità di propagazione della fiamma.

Le alternative al CFC attualmente utilizzate sono l'aumento del contenuto di acqua che, per reazione con l'isocianato, sviluppa CO₂ e l'impiego di espandenti fisici sostitutivi, quali n-pentano e HCFC 141b. Queste nuove soluzioni hanno reso problematica la possibilità per le schiume poliuretaniche di mantenere l'equilibrio delle necessarie caratteristiche meccaniche e di soddisfare alle normative di resistenza al fuoco richieste nel settore edili-zio. Le opzioni tecniche adottate sono state l'aumento del contenuto di additivi anti-fiamma a base di bromo e di fosforo e l'adozione di sistemi poli-isocianurati (PIR).

Oltre ai costi elevati, gli additivi anti-fiamma - se usati ad alte percentuali - esplicano tutta-via un'azione plastificante che influisce negativa-mente sulle caratteristiche meccaniche della schiu-ma. E' importante sottolineare, inoltre, che l'o-biettivo di un continuo miglioramento ambientale porterà ad una richiesta di mercato di sistemi esen-ti da alogenzi.

I sistemi PIR consentono di ottenere schiume con buone caratteristiche di resistenza al fuoco, ma con elevata friabilità; i sistemi così formulati, inoltre, sono critici come processabilità.

Recentemente, polioli poliesteri di basso costo - in quanto basati su residui ottenuti nella produzione di dimetiltereftalato (DMT) e su materiali di recupero del PET - sono stati utilizzati nella formulazione di schiume rigide di poliuretano (PUR) e di poliisocianurati (PIR). Ancorché l'uso di tali polioli poliesteri, che si caratterizzano per una bassa funzionalità (2-2,5) e numero di ossidrile nel campo da 330 a 400 mg KOH/g, comporti un miglioramento nella resistenza al fuoco delle schiume così ottenute, esso comporta altresì un effetto negativo sulla stabilità dimensionale di tali schiume. Per questo motivo, nella tecnologia PUR tali polioli poliesteri sono utilizzati solo in miscela con poliesteri in ragione del 30-35% in peso al massimo.

Lo scopo della presente invenzione è quello di fornire polioli (poli)esteri che consentano di ottenere schiume poliuretaniche rigide, dimensionalmente stabili, con migliorate proprietà di resistenza al fuoco e bassa friabilità, sia mediante la tecnologia PUR, sia PIR.

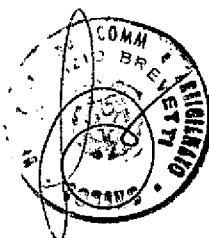
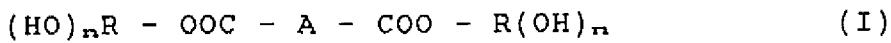
Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire polioli (poli)esteri che consentano di ottenere schiume rigide aventi le proprietà migliorate sopra specificate, riducendo nel contempo l'impiego di ad-

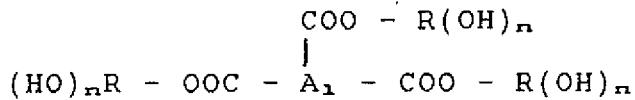
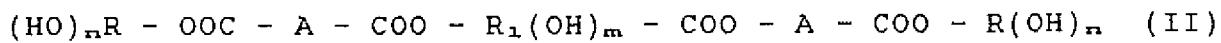
ditivi anti-fiamma e con l'impiego di sistemi espansi non includenti cloro-fluoro-carburi.

In vista di tali scopi, costituisce oggetto dell'invenzione un procedimento per la produzione di schiume poliuretaniche rigide mediante reazione di un isocianato con una miscela reattiva comprendente un poliolo (poli)estere, in presenza di un agente espandente, caratterizzato dal fatto che detta miscela reattiva comprende uno o più polioli (poli)esteri aromatici o alifatici aventi funzionalità maggiori di 2,8 e numero di ossidrile maggiore di 350 mg KOH/g.

Preferibilmente, i polioli (poli)esteri utilizzati nell'ambito dell'invenzione hanno una funzionalità compresa tra 3 e 4 e numero di ossidrile da 350 a 800, più preferibilmente tra 450 e 600 mg KHO/g. Preferibilmente i polioli (poli)esteri, utilizzati nell'ambito dell'invenzione, hanno numero di acido compreso tra 0,5 e 40 mg KOH/g e più preferibilmente compreso tra 0,5 e 20.

I polioli (poli)esteri di natura alifatica o aromatica, utilizzati preferibilmente nell'ambito dell'invenzione, rispondono alle formule di struttura che seguono:

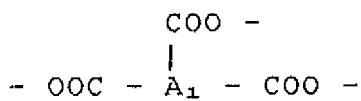




in cui con $R(OH)_n$ e $R_1(OH)_m$ si intendono i radicali di un poliolo scelto tra glicoli, polialcoli o alcanolammime aventi preferibilmente da 1 a 6 atomi di carbonio e preferibilmente un numero di ossidrili n da 1 a 5 o m da 1 a 4, i quali nella stessa molecola possono essere equali o differenti tra loro ed in cui con



e con



si intendono rispettivamente i gruppi bivalenti o trivalenti di un acido bibasico e rispettivamente tribasico alifatico o aromatico, essendo inteso che nella molecola di formula (2) tali gruppi possono essere tra loro equali o differenti.

I polioli poliesteri sono preparati mediante la convenzionale reazione di esterificazione tra un poliolo o miscela di polioli ed acidi policarbossilici o loro miscele. I polioli sono preferibilmente scelti tra glicoli, quali glicole etilenico, propilenico, dipropilenico, dietilenico; polialcoli, quali

glicerina, pentaeritrite, trimetilolpropano, sorbitolo e mannitolo; alcanolammime, quali trietanolamina e esametilolmelammina, nonché i suddetti polialcoli addizionati con ossido di propilene e loro miscele.

Gli acidi utilizzati nell'ambito dell'invenzione, in combinazione con i polioli sopra citati, sono preferibilmente scelti tra acido adipico, glutarico, succinico, anidride ftalica, acido isoftalico, acido tereftalico, anidride trimellitica, essendo inteso che si possono utilizzare miscele degli acidi suddetti.

Particolarmente preferiti, al fine di migliorare la scorrevolezza delle schiume poliuretaniche, sono poliesteri ad ossidrili secondari preferibilmente ottenuti da reazione di esterificazione di polialcoli od ossidrili secondari, particolarmente glicole propilenico e dipropilenico, glicerina e sorbitolo da soli o preferibilmente addizionati con ossido di propilene, con acidi bicarbossilici o tricarbossilici.

Altresì vantaggiosi sono risultati i prodotti di esterificazione di alcanolammime con glicoli, scelti dal gruppo sopra citato, che danno luogo alla formazione di polioli poliesteri autoreattivi.

E' anche compreso nell'ambito della presente invenzione l'impiego, come poliolo per la produzione di poliuretani, di esteri ottenuti dalla reazione di acidi o idrossiacidi grassi aventi da 12 a 24 atomi di carbonio con glicoli, polialcoli scelti dal gruppo precedentemente citato. Particolarmente preferiti a questo scopo sono l'acido laurico, l'acido ricinoleico, l'acido 12-idrossi-stearico ed i mono-, di- e tri-esteri da questi ottenuti per reazione con sorbitolo. I mono-esteri polioli, pur non essendo propriamente definibili come poliesteri, rientrano nell'ambito della presente invenzione purché presentino i valori di funzionalità e di numero di ossidrili precedentemente enunciati.

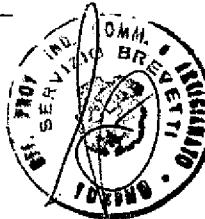
E' stato riscontrato che il prodotto di reazione di sorbitolo con acidi grassi ed in particolare il sorbitanmonolaurato può essere vantaggiosamente utilizzato come poliolo nella produzione di schiume poliuretaniche e che inoltre la sua presenza comporta un effetto di tensioattivo e di compatibilizzante con l'espandente, particolarmente qualora costituito da pentano.

La scelta dei diversi tipi di acidi e polialcoli, oltre a determinare la funzionalità e numero di ossidrile unitamente al carattere aromatico o alifatico

COSTRUZIONI E PENTANO

tico del poliolo (poli)estere, influenza direttamente anche la viscosità che, per una facile utilizzazione e per consentire l'attuazione del processo di schiumatura sia in alta sia in bassa pressione, non dovrebbe superare i 1500 CPS a 25°C. Le miscele di diversi acidi ed alcoli consentono di variare inoltre la reattività intrinseca del poliolo poliestere, la sua compatibilità verso l'isocianato, la resistenza al fuoco della schiuma risultante e la sua friabilità sia superficiale che di cuore. In particolare, polioli poliesteri a base di trietanolammina hanno evidenziato una caratteristica intrinseca di autoreattività verso l'isocianato. L'impiego di esteri del sorbitolo, che durante l'esterificazione ciclizza, contribuisce a migliorare la curva di reattività del poliolo poliestere derivato durante la formazione della schiuma poliuretanica.

Per la produzione di schiume poliuretaniche, i polioli poliesteri sopra descritti - ivi inclusi i polioli monoesteri precedentemente descritti - possono costituire preferibilmente la totalità della miscela reattiva destinata a reagire con l'isocianato; si intende tuttavia che tali polioli potranno altresì essere utilizzati in miscele con i polioli polieteri convenzionalmente utilizzati nella tecno-



logia; preferibilmente, la miscela reattiva a base di polioli comprende almeno il 40% in peso dei polioli poliesteri precedentemente descritti.

Nella produzione delle schiume poliuretaniche rigide, come isocianato si utilizzano gli isocianati convenzionali scelti tra toluendiisocianato (TDI), 4,4'-metilenebis(fenilisocianato) (MDI), fenil-metan-isocianato polimerico (PMDI) ed altri normalmente disponibili come commodities. La reazione di formazione di schiuma è effettuata in presenza di catalizzatori convenzionali; preferita è la catalisi che utilizza in sinergia catalizzatori di "blowing" (per esempio DABCI A₁ della Air Products), in quanto i polioli utilizzati secondo l'invenzione presentano in generale una reattività più elevata rispetto ai polieteri. La quantità totale di catalizzatori necessaria è indicativamente di circa 30-40% inferiore a quella normalmente utilizzata.

Gli agenti espandenti preferiti per la formazione di schiume sono n-pentano, ciclopentano, HCFC 141b e CO₂.

E' stato riscontrato che con sistemi PUR con l'impiego dei polioli poliesteri secondo l'invenzione, è possibile massimizzare la resistenza al fuoco fino ad ottenere schiume di classe B2, secondo DIN

4102, in assenza di alogenzi ed usando come espandenti sia HCFC 141b, sia n-pentano.

La buona resistenza al fuoco conferita dai polioli poliesteri riduce la necessità di alti indici di isocianato nei sistemi PIR, migliorando così sensibilmente la loro ben nota criticità di processabilità (maturazione e scorrevolezza) e di adesione ai paramenti rigidi (friabilità).

Esempi di preparazione dei polioli poliesteri

L'esterificazione è condotta mediante metodo a fusione.

Si caricano nel reattore il poliolo o miscela di polioli e l'acido o acidi carbossilici e si portano i reagenti sotto agitazione a temperatura a circa 150-160°C. Si mantiene sotto agitazione, distillando l'acqua di esterificazione e lasciando crescere gradatamente la temperatura fino a circa 220°C, controllando la temperatura in testa alla colonna distillazione affinché non superi i 100°C per evitare la perdita di polioli.

Si procede in questa condizione fino a valore di acidità desiderata; si applica il vuoto, mantenendo la temperatura a 220-220°C fino a raggiungimento di un'umidità residua di circa 0,5% e si raffredda e si scarica il prodotto ottenuto.

Esempio 1

Seguendo la procedura sopra specificata, sono state poste a reagire 49,3 parti di acido adipico con 62,8 parti di glicerina. Si ottiene un poliolo poliestere avente le seguenti caratteristiche:

aspetto: liquido viscoso

colore: 3 Gardner max

funzionalità: 4

acidità mg KOH/g: 1 max

numero di ossidrile mg KOH/g: 760 ± 25

viscosità a 25°C CPS: 9700 ± 700.

Il prodotto è un poliestere alifatico ad alta funzionalità, particolarmente utile come poliolo ramificante, utilizzato preferibilmente in miscela con altri polioli poliesteri o polieteri con percentuale di impiego preferita tra 10 e 30% in peso riferito alla miscela reattiva.

Esempio 2

Seguendo la procedura sopra riportata, sono state poste a reagire 12,1 parti di anidride ftalica e 32,8 parti di una miscela commerciale AGS di acido adipico, glutarico e succinico con 42,2 parti di dietilenglicole e 19 parti di glicerina. E' stato ottenuto un poliestere avente le seguenti caratteristiche:

aspetto: liquido viscoso

colore: 8 Gardner max

funzionalità: 3

acidità mg KOH/g: 1 max

numero di ossidrile mg KOH/g: 550 ± 20

viscosità a 25°C CPS: 3500 ± 500.

Il poliestere poliolo così ottenuto può essere usato come unico poliolo o in miscela con altri pololi poliesteri secondo l'invenzione per ottenere la massima resistenza al fuoco, unitamente ad un'alta stabilità dimensionale della schiuma.

Esempio 3

Seguendo la procedura sopra riportata, sono state poste a reagire 28,1 parti di anidride ftalica e 16,9 parti della suddetta miscela di acido adipico, glutarico e succinico con 33,5 parti di dietilenglicole e 29,4 parti di glicerina.

E' stato ottenuto un poliolo poliestere avente le seguenti caratteristiche:

aspetto: liquido viscoso

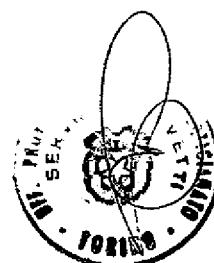
colore: 8 Gardner max

funzionalità: 3

acidità mg KOH/g: 1 max

numero di ossidrile mg KOH/g: 530 ± 20

viscosità a 25°C CPS: 11.000 ± 800.



Esempio 4

Seguendo la procedura sopra riportata, sono state poste a reagire 12,2 parti di anidride ftalica e 33 parti della suddetta miscela di acido adipico, glutarico e succinico con 44,2 parti di dipropilenglicole e 21 parti di glicerina.

E' stato ottenuto un poliestere poliolo avente le seguenti caratteristiche:

aspetto: liquido viscoso

colore:

funzionalità: 3

acidità mg KOH/g: 1 max

numero di ossidrile mg KOH/g: 380 ± 20

Esempio 5

Seguendo la procedura sopra riportata, sono state poste a reagire 14,2 parti di anidride ftalica e 38,4 parti della suddetta miscela di acidi con 22,2 parti di dietilenglicole e 19 parti di glicerina.

E' stato ottenuto un poliolo poliestere avente le seguenti caratteristiche:

aspetto: liquido viscoso

colore: 8 Gardner max

funzionalità: 3

acidità mg KOH/g: 1 max

numero di ossidrile mg KOH/g: 370 ± 20

viscosità a 25°C CPS: 4900 ± 500.

Il poliestere così ottenuto è preferibilmente impiegato, in miscela con altri polioli poliesteri secondo l'invenzione, in schiume PUR e PIR; consente inoltre di formulare dei sistemi PIR a basso indice di isocianato, mantenendo buone caratteristiche meccaniche ed offrendo una buona processabilità.

Esempio 6

Seguendo la procedura sopra riportata, sono state poste a reagire 37,2 parti della suddetta miscela di acidi con 37,4 parti di dipropilenglicole e 35,5 parti di trietanolmelammina.

E' stato ottenuto un poliolo poliestere avente le seguenti caratteristiche:

funzionalità: 3

acidità mg KOH/g: 2

numero di ossidrile mg KOH/g: 380 ± 20

viscosità a 25°C CPS: 3000.

Esempio 7

Seguendo la procedura sopra riportata, sono state poste a reagire 43,1 parti della suddetta miscela di acidi con 40,3 parti di dietilenglicole e 45,3 parti di sorbitolo al 70%.

E' stato ottenuto un poliolo poliestere avente

le seguenti caratteristiche:

funzionalità: 3,5

acidità mg KOH/g: 15

numero di ossidrile mg KOH/g: 495

viscosità a 25°C CPS: 11.000.

Le proprietà dei polioli poliesteri secondo gli esempi 1 a 7 sono state valutate nella preparazione di schiume poliuretaniche rigide, con prove di laboratorio, utilizzando come isocianato il fenil-metan-isocianato polimerico (PMDI) comunemente usato per quest'applicazione.

La miscela reattiva era così composta:

poliolo poliestere: 100 parti in peso

ritardante di fiamma (% fosforo): 1-2

catalizzatore DMCA %: 1-2

silicone tensioattivo %: 1-2

acqua: 1,5-2 parti in peso

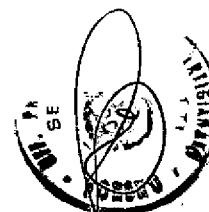
espandente HCFC 141b: 12-15 parti in peso

indice di isocianato (PMDI): 110.

L'isocianato è stato fatto reagire con la miscela reattiva preventivamente preparata e la schiuma derivante è stata analizzata in test specifici per la valutazione delle proprietà di stabilità dimensionale, struttura, friabilità, resistenza al fuoco, scorrevolezza ed adesione.

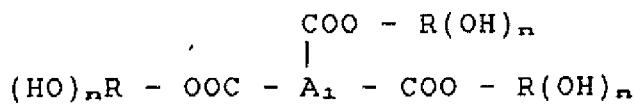
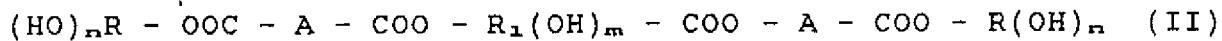
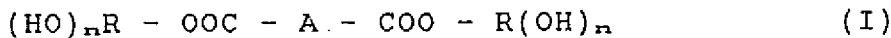
La tabella che segue riporta le valutazioni a carattere comparativo sulle caratteristiche delle schiume così ottenute:

Polio- lo	Stab.tà dimens.	Strut- tura	Friabi- lità	Resist. fuoco	Scorre- volez.	Adesio- ne
Es. 1	+++	--	-	++	--	++
Es. 2	++	+	++	+++	-	+++
Es. 3	++	+++	+++	++	-	++
Es. 4	+	++	++	-	+++	+++
Es. 5	+	+	++	+	+	++
Es. 6	+	++	+++	+	+++	++
Es. 7	++	++	+	++	++++	++



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di schiume poliuretaniche rigide, mediante reazione di un isocianato con una miscela reattiva comprendente un poliolo (poli)estere in presenza di un agente espandente, caratterizzato dal fatto che detta miscela reattiva comprende uno o più polioli (poli)esteri aromatici o alifatici aventi funzionalità maggiore di 2,8 e numero di ossidrile maggiore di 350 mg KOH/g.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto poliolo ha funzionalità da 3 e 4 e numero di ossidrile da 350 a 800 mg KOH/g.
3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 o 2, in cui detto poliolo o miscela di polioli ha numero di ossidrile da 450 a 600 mg KOH/g.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto poliolo (poli)estere o loro miscele è scelto tra composti di formula generale:

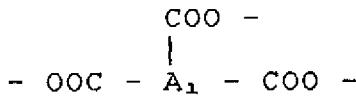


in cui con $R(OH)_n$ e $R_1(OH)_m$ si intendono i radicali

di un poliolo scelto tra glicoli, polialcoli o alcanolammine aventi da 1 a 6 atomi di carbonio e un numero di ossidrili n da 1 a 5 o, rispettivamente, m da 1 a 4, i quali nella stessa molecola possono essere eguali o differenti tra loro ed in cui con



e con



si intendono rispettivamente i gruppi bivalenti o trivalenti di un acido bibasico e rispettivamente tribasico alifatico o aromatico, essendo inteso che nella molecola di formula (2) tali gruppi possono essere tra loro eguali o differenti.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui i polioli corrispondenti ai gruppi R(OH)_n e $\text{R}_1(\text{OH})_m$ sono scelti dal gruppo che consiste di glicole etilenico, glicole propilenico, glicole dipropilenico, glicole dietilenico, glicerina, pentaeritrite, trimetilolpropano, sorbitolo, mannitolo, trietanolammina e esametilolmelammina.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 o 5, in cui l'acido scelto dal gruppo che consiste di acido adipico, glutarico, succinico, anidride ftalica, acido isoftalico, acido tereftalico, anidride

trimellitica e loro miscele.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 4 a 6, in cui il poliolo poliestere comprende il prodotto di reazione di un'alanolammina con un glicole o sorbitolo.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta miscela reattiva comprende un poliolo estere costituito dal prodotto di reazione di sorbitolo con acidi e idrossiacidi grassi aventi da 12 a 24 atomi di carbonio.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto poliolo poliestere o loro miscele presenta una viscosità non superiore a 15.000 CPS a 25°C.

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'agente espandente è scelto tra pentano, ciclopentano, HCFC 141b e CO₂.

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto poliolo poliestere o loro miscele costituisce la totalità della miscela reattiva.

12. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10, in cui detta miscela reattiva comprende inoltre un poliolo polietere o una miscela di polioli polieteri.

13. Composizione a base di polioli poliesteri, per l'impiego nella preparazione di schiume poliuretaniche rigide, caratterizzata dal fatto che comprende un poliolo poliestere o loro miscele, quale descritto in una qualsiasi delle rivendicazioni che precedono.

PER INCARICO
N. Soc. 1000000000
(la proprietà per gli stili)

