



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900439918
Data Deposito	10/05/1995
Data Pubblicazione	10/11/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

POLIESTERI POLIOLI, PARTICOLARMENTE PER LA PRODUZIONE DI SCHIUME
POLIURETANICHE RIGIDE.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Poliesteri polioli, particolarmente per la produzione di schiume poliuretatiche rigide"

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

Inventori designati: Roberto FRIGO, Innocente VISLA

Depositata il: 1 0 MAG. 1995

76 55180 360

* * *

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di poliuretani, particolarmente di schiume poliuretatiche rigide, e a poliesteri polioli utili per la produzione dei poliuretani.

Per la produzione di poliuretani è ben noto l'impiego di poliesteri polioli ottenuti facendo reagire acidi policarbossilici, loro anidridi o esteri, con processo di transesterificazione o poli-condensazione con alcoli poliidrici in presenza o meno di un catalizzatore generalmente scelto tra i composti metallici o metallorganici come idrato di sodio, titanati, composti stannici. In generale, queste reazioni sono effettuate a temperature tra circa 130°C e 240°C per periodi di reazione dell'ordine di 12 a 16 ore. Tra gli acidi policarbossilici

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

impiegati nell'industria, per questo procedimento si possono citare a titolo di esempio gli acidi succinico, glutarico, adipico, suberico, azelaico, maleico, fumarico, isoftalico e tereftalico. Tra gli alcoli poliidrici si impiegano sia alcoli alifatici sia aromatici tra cui a titolo di esempio in particolare glicole etilenico, dietilenico e trietilenico, propilenglicoli, butilenglicoli, glicerina, neopentilglicole, trietanolanmina e pentaeritritolo.

Il brevetto canadese CA-B-1 223 390 descrive polioli poliesteri utili per la produzione di poliuretani ottenuti mediante policondensazione e transesterificazione di una miscela di acido adipico, glutarico e succinico (miscela AGS), loro anidridi o esteri alchilici inferiori con alcoli diidrici, triidrici e tetraidrici. I polioli così ottenuti si caratterizzano per un numero di idrossile inferiore a 600, un valore acido inferiore a 3 ed una funzionalità idrossilica uguale o superiore a 2.

Allo scopo di ridurre i costi di produzione sono stati recentemente utilizzati polioli poliesteri di basso costo in quanto ottenuti da residui della produzione di dimetiltereftalato (DMT) e materiali di recupero del PET; tali poliesteri sono stati utilizzati per la formulazione di schiume rigide di po-

liuretano (PUR) e di poliisocianurati (PIR). Anche l'uso di tali polioli poliesteri, che si caratterizzano per una bassa funzionalità e numero di ossidrilici nel campo da 330 a 400 mg KOH/g, comporta 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 polieteri in ragione da 30 a 35% in peso.

Il brevetto europeo EP-B-0 192 325 descrive poliesteri polioli, utilizzati per la produzione di schiume poliuretatiche rigide, ottenuti mediante reazione di un acido policarbossilico con un derivato poliidrico alcossilato che a sua volta è il prodotto di reazione di un alcol poliidrico avente la struttura di un formale ciclico della pentaritrice, con ossidi di alchilene.

Lo scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento particolarmente economico per la produzione di poliuretani con l'impiego di poliesteri polioli ottenuti da reagenti di basso costo; nel contempo l'invenzione si propone di fornire poliesteri polioli di basso costo atti alla produzione di poliuretani e particolarmente di schiume

poliuretatiche rigide aventi elevata resistenza al fuoco, anche in assenza di cloro-fluoro carburi come espandenti, bassa friabilità ed elevata stabilità dimensionale sia mediante la tecnologia PUR sia mediante la tecnologia PIR.

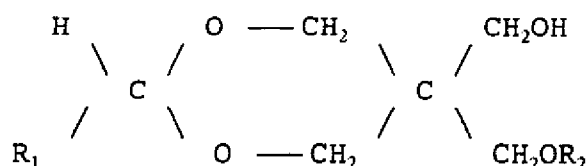
In vista di tali scopi costituisce un oggetto dell'invenzione un procedimento per la produzione di schiume poliuretatiche mediante reazione di un isocianato con una miscela reattiva di un poliestere poliolo, in presenza di un agente espandente, caratterizzato dal fatto che detta miscela reattiva è il prodotto di reazione di un acido carbossilico, suo estere o anidride, con una miscela a base di polialcoli comprendente il sottoprodotto organico della produzione della pentaeritrite.

I sottoprodotti organici della pentaeritrite (S.P.O.) sono definiti chimicamente come la combinazione complessa di composti ottenuti dalla reazione di acetaldeide con formaldeide (prodotto definito con n. di CAS 68442-60-4); tipicamente contengono pentaeritrite, suoi oligomeri e i loro acetali, formalali, emiacetali e emiformali, in soluzione acquosa.

Tipicamente, il prodotto disponibile in commercio è in forma di soluzione acquosa comprendente circa il 70-85% di frazione organica avente un peso

molecolare medio nel campo da 180 a 200. La parte organica comprende tipicamente:

fino a circa 60% in peso di monoformale ciclico della pentaeritrite (5-(5-idrossimetil-1-3-diossano)-metanolo) o suoi derivati di formula generale:



in cui R_1 è idrogeno, metile o metossi ed R_2 è idrogeno CH_2OH o $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ o loro miscele:

fino a 10% in peso di pentaeritrite

fino a 10% in peso del monoformale della pentaeritrite ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_8$)

fino a 5% in peso di dipentaeritrite

fino a 6% in peso di formiato sodico

il resto a 100 essendo costituito da formali e poliosi vari.

Il sottoprodotto organico della pentaeritrite, utilizzato nell'ambito dell'invenzione, può essere addizionato con altri composti reattivi, in particolare polieteri o poliesteri polioli e/o glicoli, quali glicole etilenico, dietilenico, propilenico, dipropilenico e polialcoli come glicerina, trimetilolo propano, sorbitolo, mannitolo ed alcanolammine. La produzione di poliesteri a base del sottoprodotto

organico della pentaeritrite può prevedere l'addizione di prodotti di riciclo di basso costo come polietilentereftalato (PET) o dimetiltereftalato (DMT) attraverso un processo di alcolisi o di transesterificazione con polialcoli quali glicole dietillemico, glicerina e simili.

Gli acidi utilizzati nell'ambito dell'invenzione per la reazione di esterificazione comprendono acido adipico, glutarico e succinico (particolarmente miscele AGS), anidride ftalica, acido isoftalico, acido tereftalico, loro esteri alchilici inferiori (C_1-C_3), anidride trimellitica, acidi monocarbossilici, essendo inteso che si possono utilizzare miscele degli acidi, esteri ed anidridi suddette.

Nella produzione di poliuretani, particolarmente di schiume poliuretaniche rigide, come isocianato si utilizzano gli isocianati convenzionali quali ad esempio toluendiisocianato (TDI) 4,4'-metilenebis(fenilisocianato) (MDI), fenil-metal-isociano 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.

Gli agenti espandenti per la formazione di schiume comprendono n-pentano, ciclopentano, isopentano, CO₂, HCFC, HFC quali HCFC 141b e HFC 143A.

Esempio 1

Fase 1: in un reattore munito di agitatore, sotto agitazione, si caricano in sequenza:

glicole dietilenico:	40,9835 parti in peso
PET:	24,0151 parti in peso

Si scalda a 235°C sotto agitazione e si mantiene a temperatura costante per 4 ore. A glicolisi avvenuta si ottiene un prodotto velato avente una viscosità Brinnel a 25°C di circa 300 mPas.

Fase 2: si raffredda a 150°C e nello stesso reattore nell'ordine si aggiungono:

AGS	29,6693 parti in peso
-----	-----------------------

(miscela di acido adipico, glutarico e succinico in rapporto A:G:S di 20:60:20)

Prodotti della lavorazione della pentaeritrite:

13,3325 parti in peso (100% residuo organico)

Il sottoprodotto organico della pentaeritrite aveva la composizione seguente:

Frazione organica:	circa 80% in peso
Acqua:	circa 20% in peso

Composizione della parte organica (anidra):

Monoformale ciclico della pentaeritrite:

30-35% in peso

pentaeritrite:

7-8% in peso

monoformale della pentaeritrite:

4-5% in peso

dipentaeritrite:

1-2% in peso

formiato sodico:

3-4% in peso

il resto a 100 essendo costituito da formali o poliosi vari.

La reazione di esterificazione è condotta a temperatura di 220-225°C, sotto agitazione, distillando l'acqua di esterificazione e controllando la temperatura in testa alla colonna di distillazione associata al reattore, affinché non superi i 100°C per evitare la perdita di glicoli. Si procede in questa condizione alla temperatura suddetta, fino al raggiungimento del valore di acidità desiderato; si applica il vuoto, mantenendo la temperatura fino al raggiungimento di un'umidità residua desiderata e si raffredda e si scarica il prodotto ottenuto sottoponendolo a filtrazione.

Caratteristiche del prodotto:

Aspetto:	velato
colore Gardner:	16
Numero di ossidrile:	300 mg KOH/g

Numero di acidità: 4 mg KOH/g

Viscosità Br a 25°C (cPs): 4500

% di H₂O: 0,1

Esempio 2

In un reattore di esterificazione si caricano in sequenza:

glicole dietilenico: 39,5870 parti in peso

AGS: 40,8416 parti in peso

(avente la composizione sopra definita nell'esempio 1)

Sottoprodotto della lavorazione della pentaeritrite:

30,6262 parti in peso (100% residuo organico)
(con la composizione definita nell'esempio 1)

Si esterifica portando gradatamente la temperatura a 200-215°C e si mantiene fino al raggiungimento dei valori di capitolato. Si raffredda e si scarica mediante filtrazione.

Caratteristiche del prodotto:

Aspetto: velato

Colore Gardner: 14

Numero di ossidrile: 350 mg KOH/g

Numero di acidità: 7 mg KOH/g

Viscosità Br a 25°C (cPs): 6000

% di H₂O: 0,1

I poliesteri polioli ottenuti mediante reazione

del sottoprodotto organico della pentaeritrite con gli acidi, esteri e anidridi sopra citati, costituiscono un ulteriore oggetto dell'invenzione; tali poliesteri polioli presentano un numero di ossidrile nel campo da 250 a 650 mg KOH/mg, una funzionalità compresa tra 2,5 e 4, ed un numero di acido preferibilmente compreso tra 1 e 20 mg KOH/g, preferibilmente tra 6 e 15 mg KOH/g.

La reattività dei poliesteri polioli verso l'isocianato, nel processo di produzione di schiuma poliuretana è controllata e regolata attraverso l'acidità finale del poliestere, la quale può essere variata nel campo sopra citato agendo sui parametri di processo: tempo di reazione, temperatura, livello di vuoto.

A tale scopo, con l'impiego della formulazione descritta nell'esempio 2 sono stati ottenuti poliesteri aventi un numero di acido pari a 2, 6,5 e 12 mg KOH/g.

Esempio 3

In un reattore di esterificazione si caricano in sequenza e sotto agitazione:

glicole dietilenico: 30,4500 parti in peso

glicerina: 13,2000 parti in peso

sottoprodotto della lavorazione della pentaeritrite:

28,4500 parti in peso (100% residuo organico)
(con la composizione definita nell'esempio 1)

AGS: 38,2000 parti in peso
(composizione come definita nell'esempio 1).

Si scalda a 215-220°C e si esterifica fino ad
un numero di acido pari a 7-5.

Si raffredda e si scarica mediante filtrazione.

Caratteristiche finali del prodotto

Aspetto:	limpido
colore G:	18
numero acido:	5 mg KOH/g
numero ossidrile:	490 mg KOH/g
viscosità Br a 25°C (cPs):	7500
% H ₂ O:	0,1.

Esempio 4

Secondo la procedura dell'esempio 4, si carica
nel reattore in sequenza e sotto agitazione:

glicole dietilenico: 15,5500 parti in peso
glicerina: 26,9500 parti in peso

sottoprodotto in lavorazione pentaeritrite:

29,0500 parti in peso (100% residuo organico)
(con la composizione dell'esempio 1)

AGS: 39,000 parti in peso
(come in esempio 1).

Si scalda a 215-220°C e si esterifica fino a

numero di acido 7-5. Si raffredda e si scarica mediante filtrazione.

Caratteristiche finali del prodotto

aspetto:	limpido
colore G:	18
numero acido:	6,5 mg KOH/g
numero ossidrile:	570 mg KOH/g
viscosità Br a 25°C (cPs):	20.000
% H ₂ O:	0,1.

Esempi 5-7

I poliesteri ottenuti secondo l'esempio 2, aventi un numero di acido rispettivamente 2, 6,5 e 12 mg KOH/g, sono stati utilizzati per la produzione di schiume poliuretaniche rigide in prove di laboratorio utilizzando le seguenti formulazioni:

<u>N. ACIDO POLIESTERE mg KOH/gr</u>	<u>2</u>	<u>6,5</u>	<u>12</u>
--------------------------------------	----------	------------	-----------

FORM.MIX POLIOLO

POLIESTERE	100	100	100
SILICONE	2	2	2
CATALIZZATORE DMCA	1,8	1,8	1,8
DMMP	10	10	10
PENTANO	5	5	5
ACQUA	3	3	3
ISOCIANATO	187	187	187

in cui la quantità dei componenti è espressa in

parti in peso.

I poliesteri oggetto dell'invenzione, utilizzati nel procedimento di preparazione di schiume poliuretaniche rigide presentano un'elevata reattività verso l'isocianato dovuta alla presenza del formiato di sodio, all'alta percentuale di ossidrili primari (in alcuni casi al 100%), ai pesi equivalenti tendenzialmente bassi; l'insieme di tali elementi favorisce il conseguimento di tempi più brevi di maturazione della schiuma.

Nella tabella che segue sono riportati i valori di reattività ottenuti.

<u>N. ACIDO POLIESTERE</u>	<u>mg KOH/gr</u>	<u>2</u>	<u>6,5</u>	<u>12</u>
<u>REATTIVITA'</u>				
CREAM TIME		12"	12"	12"
GEL TIME		30"	40"	50"
T.F..		40"	52"	67"
D.L.		28,1	28,4	28,6

La resistenza al fuoco delle schiume risultanti è del tutto soddisfacente, sia per la bassa presenza di gruppi eteri (notoriamente meno resistenti) sia per l'alta frazione di isocianato nel polimero finale se il poliestere utilizzato è caratterizzato da un elevato numero di ossidrile.

I poliesteri polioli oggetto della presente in-

venzione consentono di formulare sistemi ad indice di isocianato medio-alto, senza richiedere catalizzatori di trimerizzazione; la catalisi può essere basata su comuni catalizzatori amminici utilizzati nei sistemi PUR.

La migliore resistenza al fuoco consente di formulare sistemi per schiume PU con minor quantità di additivi antifiama (alogenati e/o fosfonati) con un impatto positivo ambientale e sui costi e permette altresì di operare a bassi indici di isocianato favorendo la processibilità dei sistemi e migliori caratteristiche meccaniche della schiuma.

Nel procedimento secondo l'invenzione, il sottoprodotto della lavorazione della pentaeritrite può essere utilizzato tal quale, come disponibile in commercio, oppure in forma decationizzata, ottenuta sottoponendo il prodotto ad un trattamento a scambio ionico per eliminare in modo sostanziale la presenza del sodio. I poliesteri ottenuti con l'impiego del sottoprodotto della pentaeritrite esente o sostanzialmente esente da formiato di sodio presentano minore attività e minore maturazione della schiuma poliuretanica derivata.

Nell'ambito dell'invenzione è stato riscontrato che il formiato di sodio esercita un'importante

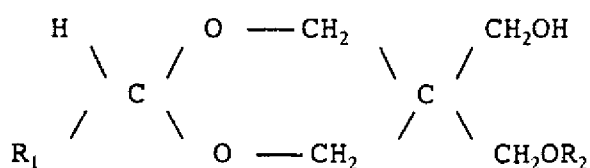
azione catalitica nella reazione di formazione dei poliuretani ed è quindi utile come catalizzatore di sistemi poliuretanici. Tale azione catalitica non è limitata ai sistemi poliuretanici che utilizzano il poliestere poliolo ottenuto con l'impiego del sottoprodotto organico della lavorazione di pentaeritrite, ma si estende anche a poliesteri e polieteri polioli convenzionalmente utilizzati nella reazione con isocianati, del tipo precedentemente citato, per la produzione di schiume poliuretatiche.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di schiume poliuretatiche mediante reazione di un isocianato con una miscela reattiva di un poliestere poliolo in presenza di un agente espandente, caratterizzato dal fatto che detto poliestere poliolo è il prodotto di reazione di un acido carbossilico, suo estere o anidride con una miscela includente polioli comprendente il sottoprodotto organico della produzione della pentaeritrite.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il sottoprodotto organico della pentaeritrite utilizzato comprende, con riferimento al peso della sua frazione organica:

- fino a 60% in peso del monoformale ciclico di pentaeritrite o suoi derivati di formula generale:



in cui R_1 è idrogeno, metile o metossi ed R_2 è idrogeno, CH_2OH o $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$,

- fino a 10% in peso di pentaeritrite
- fino a 10% in peso del monoformale della pentaeritrite,
- fino a 5% in peso di dipentaeritrite

- fino a 6% in peso di formiato sodico.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il sottoprodotto organico della pentaeritrite comprende:

- da 30 a 35% in peso di monoformale ciclico di pentaeritrite,

- da 7 a 8% di pentaeritrite,

- da 4 a 5% del monoformale della pentaeritrite,

- da 1 a 2% in peso di dipentaeritrite e da 3 a 4% in peso di formiato sodico, con riferimento alla frazione organica di detto sottoprodotto.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, in cui il poliestere poliolo utilizzato è il prodotto di reazione di un acido dicarbossilico, suo estere o anidride con sottoprodotti organici della lavorazione della pentaeritrite, in combinazione con il prodotto di glicolisi del PET o DMT.

5. Procedimento secondo il suddetto poliolo poliestere ed il prodotto di reazione di un acido dicarbossilico o miscela di acidi dicarbossilici con il sottoprodotto di lavorazione della pentaeritrite in combinazione con glicole dietilenico e/o glicerina.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, in cui l'acido dicarbossilico è

scelto tra acido adipico, glutarico, succinico, isoftalico, tereftalico, loro esteri alchilici inferiori (C_1-C_3), anidride ftalica e anidride trimellitica e loro miscele.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui il poliestere poliolo presenta un numero di ossidrile da 250 a 650 mg KOH/g ed un'acidità da 1 a 20 mg KOH/g, preferibilmente da 6 a 15 mg KOH/g.

8. Poliestere poliolo avente un numero di ossidrile da 250 a 650 mg KOH/g ottenuto mediante reazione di un acido dicarbossilico con una miscela reattiva a base di polialcoli comprendente il sottoprodotto organico della lavorazione di pentaeritrite, come definita in una qualsiasi delle rivendicazioni che precedono.

9. Impiego di formiato di sodio come catalizzatore nel procedimento di produzione di schiume poliuretatiche mediante reazione di un isocianato con una miscela reattiva comprendente un poliestere poliolo o un polietere poliolo.

PER INCARICO

Ing. Angelo GERBINO
IN CARICA ALBO 488
(In proprio e per gli altri)