



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101999900792374
Data Deposito	12/10/1999
Data Pubblicazione	12/04/2001

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

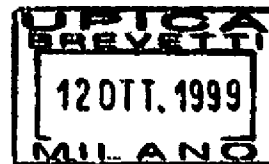
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI SCHIUME POLIURETANICHE FLESSIBILI A BASSA DENSITA'.

Titolo: Procedimento per la preparazione di schiume
poliuretatiche flessibili a bassa densità

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



La presente invenzione si riferisce ad un
procedimento per la produzione di schiume
poliuretatiche a bassa densità.

Più in particolare la presente invenzione si
riferisce ad un procedimento per la produzione di
schiume poliuretatiche flessibili da blocco a bassa
densità, ottenute in assenza di agenti espandenti
secondari di natura clorofluoroalcanica, ed alle
schiume così ottenute.

Sono noti in letteratura procedimenti per la
preparazione di schiume poliuretatiche flessibili a
bassa densità ottenute in assenza di agenti
espandenti secondari di natura clorofluoroalcanica,
il cui impiego, regolato dal protocollo di Montreal,
tende a scomparire per i ben noti effetti nocivi che
tali gas hanno sullo strato di ozono della
stratosfera.

Così, ad esempio, nel brevetto europeo 582.328 si
descrive un processo per preparare schiume
poliuretatiche flessibili con densità compresa fra 15

e 21 Kg/m³ che prevede di far reagire un poliisocianato organico con un poliolo, scelto fra i polioli polieteri o poliesteri ovvero fra i polioli polieteri contenenti gruppi esterei o gruppi terminali amminici. Come agente d'espansione si utilizza acqua, in quantità superiore a 3 parti per 100 parti di poliolo, in miscela con dimetilcarbonato (DMC) con un rapporto in peso DMC/acqua compreso fra 0,2 e 3. In particolare, gli esempi di questo brevetto riportano la preparazione di espansi flessibili con densità non inferiori ai 17 Kg/m³.

Verifiche sperimentali, di seguito riportate, hanno mostrato che un sistema espandente a base di DMC, oltre che di acqua, è in grado di fornire prodotti flessibili poliuretanici di eccellenti caratteristiche fisiche, ma non è in grado di produrre schiume di densità molto bassa, inferiore ai valori sopra citati.

La Richiedente ha ora trovato un sistema espandente a base di DMC per schiume poliuretatiche in grado di fornire prodotti con densità inferiori ai limiti della tecnica nota utilizzando co-agenti espandenti che, da soli, invece non sono in grado di dare una tale performance o provocano inconvenienti, quali un effetto schiumante (frothing) troppo rapido

e violento, durante l'espansione e la polimerizzazione.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la produzione di schiume poliuretatiche flessibili aventi densità inferiore a 17 Kg/m^3 che comprende far reagire un poliisocianato con un componente poliolic, in presenza di un sistema d'espansione costituito essenzialmente da acqua, dimetilcarbonato (DMC) ed un espandente ausiliario costituito da anidride carbonica liquida, ed in cui l'acqua è presente in quantità superiore a 3 parti in peso per 100 parti di componente poliolic, il dimetilcarbonato è presente in quantità tali da dare un rapporto ponderale DMC/acqua compreso tra 0,1 e 5 e l'espandente ausiliario CO_2 liquido è utilizzato in quantità tali da dare le densità volute.

Secondo la presente invenzione qualsiasi poliisocianato organico può essere utilizzato nella preparazione delle presenti schiume poliuretatiche anche se preferiti sono i poliisocianati aromatici o cicloalifatici ed i corrispondenti derivati alchil sostituiti.

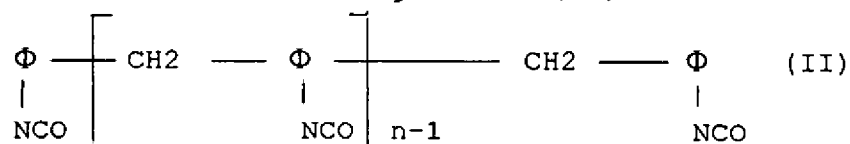
In particolare, si possono usare i diisocianati a basso o medio peso molecolare di formula generale

(I):



dove R rappresenta un radicale cicloalifatico C₅-C₂₅ o aromatico C₆-C₁₈ eventualmente sostituiti con radicali alchilici C₁-C₄ come meta e/o para-fenilenediisocianato, 2,4-toluenediisocianato, sia da solo che in miscela con l'isomero 2,6-toluenediisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, eventualmente in miscela con l'isomero 2,4', 4,4'-dicicloesilmetano diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,3,5-trimetilcicloesano, ecc.

In alternativa, si possono usare poliisocianati ad alto peso molecolare, a vario grado di condensazione, ottenuti dalla fosgenazione di condensati anilina-formaldeide. Questi prodotti sono costituiti da miscele di polimetilenepolifenil poliisocianati di formula generale (II):



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

Poliisocianati ad alto peso molecolare preferiti secondo la presente invenzione sono i polimetilenepolifenil poliisocianati di funzionalità media compresa fra 2,6 e 3,0. Tali prodotti sono

disponibili in commercio sotto nomi diversi come "TEDIMON 31" (Enichem S.p.A.), "SUPRASEC DNR" (ICI) o DESMODUR 44 V20 (Bayer).

Poliisocianato particolarmente preferito è, tuttavia, il 2,4-toluenediisocianato sia solo che in miscela con almeno il 20% in peso del suo isomero 2,6.

Toluenediisocianato non distillato o grezzo ovvero un toluendiisocianato parzialmente purificato estratto da un qualsiasi piatto della colonna di distillazione può essere comunemente impiegato.

Il componente poliolico comprende almeno un poliolo avente una funzionalità compresa fra 2 e 8 e peso equivalente compreso fra 50 e 2000.

Tali polioli possono essere scelti fra i polioli polieteri, i polioli polieteri contenenti gruppi esterei, i polioli polieteri contenenti gruppi amminici, i polioli poliesteri, ecc.

Polioli preferiti sono i polioli polieteri ottenuti per condensazione di ossidi olefinici C_2-C_6 su composti (starter) aventi almeno due atomi di idrogeno attivi. Come ossidi olefinici sono preferiti l'ossido di etilene, l'ossido di propilene o le loro miscele.

La condensazione si fa avvenire su starter come

glicoli, trioli, tetrol, ecc, ammine, alcanolammine e poliammine o loro miscele.



Esempi rappresentativi di polioli polieteri da utilizzare secondo la presente invenzione sono quelli terminati con propilene ossido o etilene ossido ed in cui lo starter è un glicol come dipropilenglicol; un triolo come glicerina; un tetrol come pentaeritrol; oppure un idrossi alcano polifunzionale come xilitolo, arabitolo, sorbitolo, mannitolo, 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 schiume poliuretatiche quali catalizzatori amminici, come

trietilendiammina, e/o metallici come ottoato stannoso, regolatori di celle, stabilizzanti alla termo-ossidazione, pigmenti, ecc. Dettagli sulla polimerizzazione dei poliuretani e sugli additivi impiegati sono descritti nel testo Saunders & Frisch "Polyurethanes, Chemistry and Technology" Interscience, New York, 1964.

Nella realizzazione delle schiume poliuretatiche oggetto della presente invenzione la quantità d'acqua che può essere impiegata come uno dei componenti il sistema d'espansione, ha una funzione critica in quanto attraverso l'acqua si ha lo sviluppo di anidride carbonica che provoca il processo di espansione della resina poliuretanica. Quantità d'acqua comprese fra 3 e 6 parti in peso rispetto a 100 parti di componente poliolicico sono quelle più comunemente usate.

Secondo la presente invenzione, pertanto, per l'espansione della resina poliuretanica si impiega preferibilmente come agente primario l'anidride carbonica sviluppata in situ per la reazione chimica tra acqua ed i gruppi NCO del poliisocianato e come agenti secondari il DMC e l'espandente ausiliario CO₂ liquido. Quest'ultimi possono essere utilizzati con rapporti ponderali DMC/CO₂ compresi fra 0,5 e 5,

preferibilmente fra 1 e 2.

Le schiume poliuretatiche flessibili oggetto della presente invenzione hanno densità inferiore a 17 Kg/m^3 , preferibilmente tra 10 e 17 Kg/m^3 , sono esenti da fenomeni di degradazione termoossidativi, tipo scorching, ed hanno ottime proprietà meccaniche quali allungamento a rottura, deformazione permanente, resistenza a compressione, permeabilità all'aria, ecc. Grazie a queste caratteristiche le schiume del presente trovato possono trovare valido impiego nei settori industriali del mobile e/o arredamento e dei trasporti e/o auto che richiedono materiali con le proprietà sopra citate.

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.

Negli esempi, le quantità dei vari componenti delle formulazioni sono espresse come parti in peso, salvo indicazioni diverse.

ESEMPIO 1 (Comparativo)

100 parti di un poliolo polietere a base di ossido di etilene ed ossido di propilene, con peso molecolare 3500 e funzionalità 3 (GLENDION FG 3504 della ENICHEM S.p.A.) sono stati miscelati con un

sistema espandente costituito da 5 parti di acqua e 4 parti di DMC.

Sono stati, quindi, aggiunti il sistema catalitico, costituito da un catalizzatore amminico (0,02 parti di NIAX Al della Witco e 0,06 parti di DABCO 33LV della Air Products) e da un catalizzatore organo-metallico (ottoato stannoso, 0,30 parti di DABCO T-9), ed un agente stabilizzante per celle (1,6 parti di TEGOSTAB BF 2370 della Goldsmith).

La composizione poliolica così ottenuta è stata fatta reagire con toluene diisocianato (TEDIMON 80 della ENICHEM S.p.A., miscela 80/20 degli isomeri 2,4 e 2,6) con indice di 108.

Le schiume ottenute, di ottimo aspetto, presentavano le seguenti caratteristiche:

densità = $17,8 \text{ Kg/m}^3$;

allungamento a rottura = 110%;

deformazione permnente al 75% = 5,2%;

portanza 40% = 110 N;

resistenza a compressione 40% = 2,2 kPa;

permeabilità all'aria = 130 Nl/min.

ESEMPIO 2 (Comparativo)

Si è operato come nell'esempio 1, ma con la seguente formulazione poliolica:

	parti in peso
GLENDION FG 3504	100
acqua	5
CO ₂ liquido	2,5
NIAX A1	0,02
DABCO 33LV	0,06
DABCO T-9	0,24
TEGOSTAB BF 2370	1,6

La composizione poliolica veniva fatta reagire con TEDIMON 80 con indice di 108.

Le schiume ottenute presentavano fenomeni di "scorching" (bruciature), ed un forte effetto di "frothing" durante la fase di polimerizzazione. Le caratteristiche fisiche delle schiume così ottenute erano le seguenti:

densità = 17,3 Kg/m³;

allungamento a rottura = 115%;

deformazione permanente al 75% = 5,3%;

portanza 40% = 97 N;

resistenza a compressione 40% = 1,9 kPa;

permeabilità all'aria = 110 Nl/min.

ESEMPIO 3 (Comparativo)

Si è operato come nell'esempio comparativo 2, incrementando la quantità di CO₂ liquido a 5 parti in peso. Le schiume ottenute, di densità pari 13,4 Kg/m³

presentavano evidenti fenomeni di "scorching" (bruciature) e problemi di bolle dovuti ad un forte effetto di "frothing" durante la fase di polimerizzazione.

Esempio 4

Si è operato con la seguente formulazione poliolicca:

	parti in peso
GLENDION FG 3504	100
DMC	4
acqua	5
CO ₂ liquido	2,5
NIAX A1	0,02
DABCO 33LV	0,06
DABCO T-9	0,32
TEGOSTAB BF 2370	1,6

La composizione poliolicca veniva fatta reagire con TEDIMON 80 con indice di 108.

Le schiume ottenute, di ottimo aspetto, presentavano le seguenti caratteristiche fisiche:

densità = 14,0 Kg/m³;

allungamento a rottura = 103%;

deformazione permanente al 75% = 5,9%;

portanza 40% = 95 N;

resistenza a compressione 40% = 2,0 kPa;

permeabilità all'aria = 135 Nl/min.

Esempio 5

Si è operato come nell'esempio 4 ma utilizzando come polioli polieteri una miscela di GLENDION FG 3504 (85 parti) e GLENDION PS 1504 un poliolo polietere a base di ossido di etilene ed ossido di propilene, con peso molecolare 2750 e funzionalità 6. Le schiume ottenute, di ottimo aspetto, presentavano le seguenti caratteristiche fisiche:

densità = $14,3 \text{ Kg/m}^3$;

allungamento a rottura = 99%;

deformazione permanente al 75% = 6,3%;

portanza 40% = 127 N;

resistenza a compressione 40% = 2,8 kPa;

permeabilità all'aria = 93 Nl/min.

Esempio 6

Si è operato come nell'esempio 5 ma incrementando la quantità di CO₂ liquido a 4 parti in peso. Le schiume ottenute, di ottimo aspetto, presentavano le seguenti caratteristiche fisiche:

densità = $12,2 \text{ Kg/m}^3$;

allungamento a rottura = 101%;

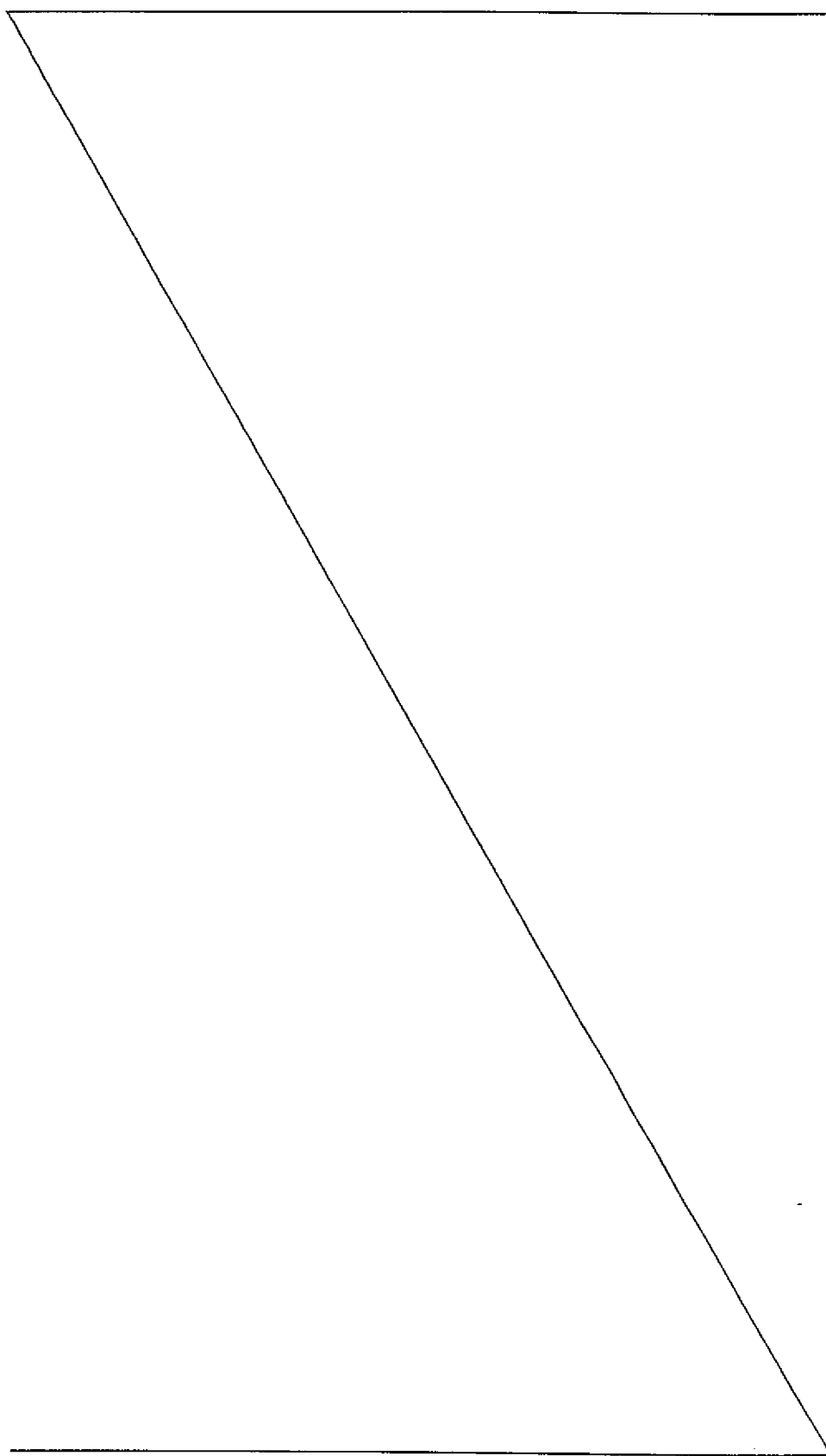
deformazione permanente al 75% = 6,7%;

portanza 40% = 115 N;

resistenza a compressione 40% = 2,3 kPa;

permeabilità all'aria = 90 Nl/min.

~~11/11~~



RIVENDICAZIONI

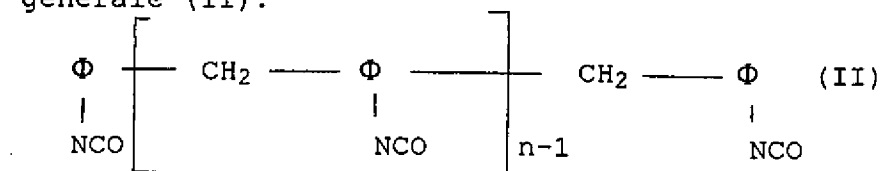
1. Procedimento per la produzione di schiume poliuretaniche flessibili aventi densità inferiore a 17 Kg/m^3 che comprende far reagire un poliisocianato con un componente poliolicco, in presenza di un sistema d'espansione costituito essenzialmente da acqua, dimetilcarbonato (DMC) ed un espandente ausiliario costituito da anidride carbonica liquida, ed in cui l'acqua è presente in quantità superiore a 3 parti in peso per 100 parti di componente poliolicco, il dimetilcarbonato è presente in quantità tali da dare un rapporto ponderale DMC/acqua compreso tra 0,1 e 5 e l'espandente ausiliario CO_2 liquido è utilizzato in quantità tali da dare le densità volute.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il poliisocianato è scelto fra quelli di formula generale (I):



dove R rappresenta un radicale cicloalifatico $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ o aromatico $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ eventualmente sostituiti con radicali alchilici $\text{C}_1\text{-C}_4$.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il poliisocianato organico è scelto fra quelli ad alto peso molecolare, a vario grado di

condensazione, ottenuti dalla fosgenazione di condensati anilina-formaldeide, di formula generale (II):



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

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il poliisocianato è 2,4-toluenediisocianato sia solo che in miscela con almeno il 20% in peso del suo isomero 2,6.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il componente poliolico comprende almeno un poliolo avente una funzionalità compresa fra 2 e 8 e peso equivalente compreso fra 50 e 2000.
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la quantità d'acqua è compresa fra 3 e 6 parti in peso rispetto a 100 parti di componente poliolico.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il DMC e l'espandente ausiliario CO_2 liquido sono utilizzati con rapporti ponderali DMC/ CO_2 compresi fra 0,5 e 5.

8. Schiume poliuretatiche flessibili aventi densità inferiore a 17 Kg/m^3 , preferibilmente tra 10 e 17 Kg/m^3 , esenti da fenomeni di degradazione termoossidativi, tipo scorching, ottenibili con il procedimento di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

9. Uso delle schiume poliuretatiche di rivendicazione 8 nei settori industriali del mobile e/o arredamento e dei trasporti e/o auto.

Milano, 12 OTT. 1999

GBC

Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

