



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

DOMANDA NUMERO	102001900910699
Data Deposito	22/02/2001
Data Pubblicazione	22/08/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

COMPOSIZIONI ISOCIANICHE E LORO IMPIEGO NELLA PREPARAZIONE DI ESPANSI POLIURETANICI A MIGLIORATE CARATTERISTICHE FISICO-MECCANICHE.

MM

Titolo: Composizioni isocianiche e loro impiego nella preparazione di espansi poliuretanici a migliorate caratteristiche fisico-meccaniche.

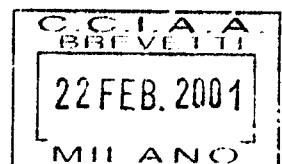
A nome: ENICHEM S.p.A. con sede in San Donato Milanese, piazza Boldrini 1.

M 2 0 0 1 A 0 0 0 3 5 7

La presente invenzione riguarda certe composizioni isocianiche ed il loro impiego nella preparazione di espansi poliuretanici flessibili a migliorate caratteristiche fisico-meccaniche.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda certe composizioni isocianiche a base di MDI (difenilmetano diisocianato) ed il loro impiego nella preparazione di espansi poliuretanici flessibili a migliorate caratteristiche fisico-meccaniche.

Con il termine "espansi poliuretanici flessibili a migliorate caratteristiche fisico-meccaniche", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni si intendono gli espansi o le schiume poliuretaniche da blocco, da stampaggio (a caldo e a freddo) ed eventualmente a pelle integrale con densità sostanzialmente compresa fra 25 e 50 kg/m³, o inferiore, resistenza a compressione superiore a 3 kPa e deformazione permanente, dopo deformazione indotta al 50% e successivo rilascio, inferiore al 10%.



E' noto che nel settore delle schiume poliuretaniche flessibili, sia stampate che da blocco, per l'arredamento e l'industria automobilistica, è di importanza primaria il raggiungimento di buone proprietà di comfort unitamente a buone caratteristiche fisico-meccaniche. Generalmente, l'ottenimento di tali caratteristiche non richiede

particolari accorgimenti nelle schiume ad alta densità ($\geq 55\text{kg/m}^3$) mentre per le schiume a densità medio basse (25-45 kg/m^3) richiede, per la fase di espansione, l'uso di agenti espandenti secondari in combinazione con acqua (espandente primario), onde superare problemi di processabilità soprattutto per i prodotti a densità più basse. Come agenti espandenti secondari si sono usati per molti anni gli idrocarburi alogenati, in particolare i clorofluoroalcani come il FREON 11 (monoclorotrifluoro metano), per la loro facile disponibilità, per la compatibilità con i reagenti poliuretanici e per le proprietà espandenti.

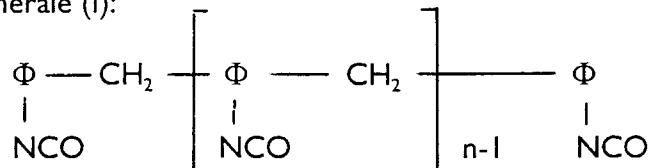
Tuttavia, con la messa al bando dei clorofluoroalcani, a seguito del Protocollo di Montreal del 1981 che indicava in tali prodotti una delle cause principali per la distruzione dello strato di ozono nella stratosfera, sono state trovate soluzioni innovative che permettevano l'ottenimento di schiume poliuretaniche a bassa densità con buone proprietà fisico-meccaniche anche in presenza di sola acqua come unico agente d'espansione. Nei brevetti europei 477.920 e 486.034, ad esempio, si descrivono alcune di queste soluzioni.

La Richiedente ha ora trovato certe composizioni isocianiche a base di MDI, alternative a quelle della tecnica nota, in grado di fornire espansi poliuretanici a bassa-media densità, di ottimo comfort e con eccellenti caratteristiche fisico-meccaniche, utilizzando solo acqua come agente di espansione.

Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione le composizioni isocianiche, con funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 che comprendono:

a) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato (MDI) con almeno un poliolo polietere a base di ossido di etilene (EO) e ossido di propilene (PO) con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 200 e 6000, preferibilmente fra 500 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;

b) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, di MDI polimerico di formula generale (I):

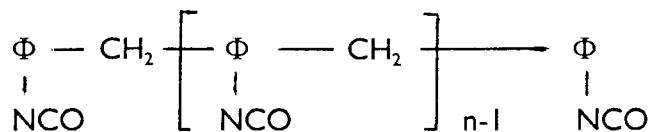


dove Φ rappresenta un gruppo fenile ed n è un numero intero maggiore o uguale a 1.

Più in particolare, costituiscono oggetto della presente invenzione le composizioni isocianiche, con funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 che consistono essenzialmente di:

a) 30-70% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato con almeno un poliolo polietere a base di ossido di etilene e ossido di propilene con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 400 e 6000, preferibilmente fra 600 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;

- b) 10-70% in peso di MDI polimerico di formula generale (I):



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

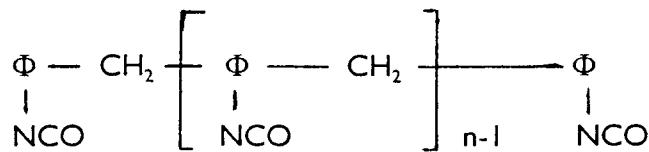
- c) 5-30% in peso, preferibilmente fra 10 e 20%, di MDI modificato uretonimmina;

la somma dei componenti (a)-(c) chiudendo a 100.

Ulteriore esempio di composizioni isocianiche oggetto della presente invenzione sono quelle a funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 che consistono essenzialmente di:

- a) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato con una miscela costituita da un poliolo polietere a base di ossido di etilene e ossido di propilene con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 1000 e 6000, preferibilmente fra 1500 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed un poliolo polietere delle stesse caratteristiche a base di EO ma peso molecolare inferiore a 1000 in concentrazione, rispetto al primo poliolo, inferiore a 50% in peso ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;

- b) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, di MDI polimerico di formula generale (I):



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

MDI polimerico, secondo la presente invenzione, sono i polimetilenopolifenil poliisocianati di funzionalità media compresa fra 2,6 e 2,8, tali prodotti sono disponibili in commercio sotto nomi diversi come "TEDIMON 31" (Enichem S.p.A.), "SUPRASEC DNR" (ICI) o DESMODUR 44 V20 (Bayer), mentre MDI modificato uretomimmina indica un prodotto di reazione ottenuto da derivato di carbodiimide in eccesso di difenilmetano diisocianato.

Il difenilmetano diisocianato o MDI utilizzato per preparare il prepolimero isocianico (a) è costituito da una miscela di isomeri 4,4' e 2,4' in cui la concentrazione dell'isomero 2,4' varia dal 10 al 60% in peso, preferibilmente dal 18 al 50%.

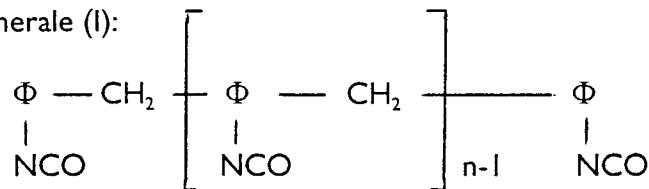
Costituisce oggetto della presente invenzione anche un procedimento per la preparazione di espansi poliuretanici flessibili a migliorate caratteristiche fisico-meccaniche che comprende far reagire:

- i) una composizione isocianica con funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 comprendente:
 - a) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato (MDI) con almeno un poliolo polietere a base di ossido di etilene (EO) e ossido di propilene (PO) con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 200 e 6000, preferibilmente fra 500 e 2500, e contenuto di

ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;

b) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, di MDI polimerico di

formula generale (I):



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

ii) un componente poliolico che comprende almeno un poliolo, con funzionalità compresa fra 2 e 8 e peso equivalente compreso fra circa 200 e 2000, ed acqua.

Il poliolo impiegato nella preparazione degli espansi flessibili secondo il procedimento oggetto della presente invenzione può essere scelto 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, tetroli, ammine, alcanolammime, poliammine o loro miscele.

Esempi rappresentativi di polioli polieteri da utilizzare secondo la presente invenzione sono quelli a base di etilenossido e/o propilenossido ed in cui lo starter è un glicol come dipropilenglicol; un

triolo come glicerina o trimetilolpropano; un tetrolo come pentaeritrolo; una diammina come etilendiammina, un'ammina aromatica come orto-toluendiammina, una alconolammina come trietanolammina, 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 espansi poliuretanici 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 sono descritti nel testo "Saunders & Frisch - Polyurethanes, Chemistry and Technology" Interscience, New York, 1964.

Nella realizzazione degli espansi poliuretanici secondo il procedimento oggetto della presente invenzione l'agente d'espansione è costituito principalmente da acqua che può anche essere impiegata da sola o in combinazione con agenti d'espansione secondari di natura diversa dai clorofluoroalcani come di seguito descritto. Nella

preparazione di espansi poliuretanici 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 di espansi flessibili. Quantità d'acqua comprese fra 3 e 6 parti in peso rispetto a 100 parti di componente poliolico 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. Il metodo per introdurre l'espandente primario nella massa di polimerizzazione non deve, però, essere inteso come limitativo in quanto si possono impiegare altri gas ed altre tecniche come, ad esempio, gorgogliamento di aria, CO₂ liquido, azoto o altro gas inerte, nella massa di reazione per iniezione dall'esterno, che rientrano sempre nello scopo della presente invenzione.

Nella preparazione di espansi poliuretanici a densità ridotta, ad esempio aventi densità uguale o inferiore a 25 Kg/m³, la funzione espandente della sola acqua può non essere sufficiente a raggiungere tali valori di densità senza incorrere in inconvenienti (bruciature o "scorching") dovuti all'esotermia della reazione tra acqua e i gruppi isocianici. Per questa ragione, l'azione espandente dell'acqua può essere supportata da agenti espandenti di natura fisica, scelti fra gli idrofluoroc alcani con ODP (Ozone Depletion Potential) uguale a zero, la CO₂

liquida, gli idrocarburi come n-pentano, i-pentano, ciclopentano, ecc. il dimetilcarbonato, o le loro miscele.

Gli espansi poliuretanici flessibili ottenuti secondo il procedimento oggetto della presente invenzione hanno sostanzialmente densità compresa fra 25 e 50 Kg/m³ al cuore, o inferiore, e portanza (secondo la norma ISO 2439) superiore a 40 N, preferibilmente fra 80 e 400 N, sono esenti da fenomeni di degradazione termossidativa, 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.

ESEMPIO I

Si prepara una composizione isocianica facendo reagire 42 parti in peso di una miscela di 4,4'-MDI/2,4'-MDI in rapporto 80/20; 14,0 parti in peso di una miscela di 4,4'-MDI/2,4'-MDI in rapporto 50/50, con un poliolo polietere a base di ossido di etilene ed ossido di propilene di peso molecolare medio 2500 in cui il rapporto EO/PO è di 75/25 (Nixolen VS 40 della società EniChem). Al termine della reazione condotta a 70°C per circa 2 ore si ottiene un prepolimero che presenta %NCO liberi pari a 30,1. Al prepolimero si aggiungono poi 40 parti in

peso di MDI polimerico (TEDIMON 31) fino ad ottenere una %NCO liberi del 30,5%.

ESEMPIO 2

Si prepara una composizione isocianica facendo reagire 55 parti in peso di una miscela di 4,4'-MDI/2,4'-MDI in rapporto 80/20; 8 parti in peso di una miscela di 4,4'-MDI/2,4'-MDI in rapporto 50/50, con Nixolen VS 40 e un poliolo polietere a base di ossido di etilene di peso molecolare medio 600 (Priowax 600 della società Enichem). Al termine della reazione condotta a 70°C per circa 2 ore si ottiene un prepolimero al quale si aggiunge poi MDI polimerico (TEDIMON 31) fino ad ottenere %NCO liberi pari a 30,4.

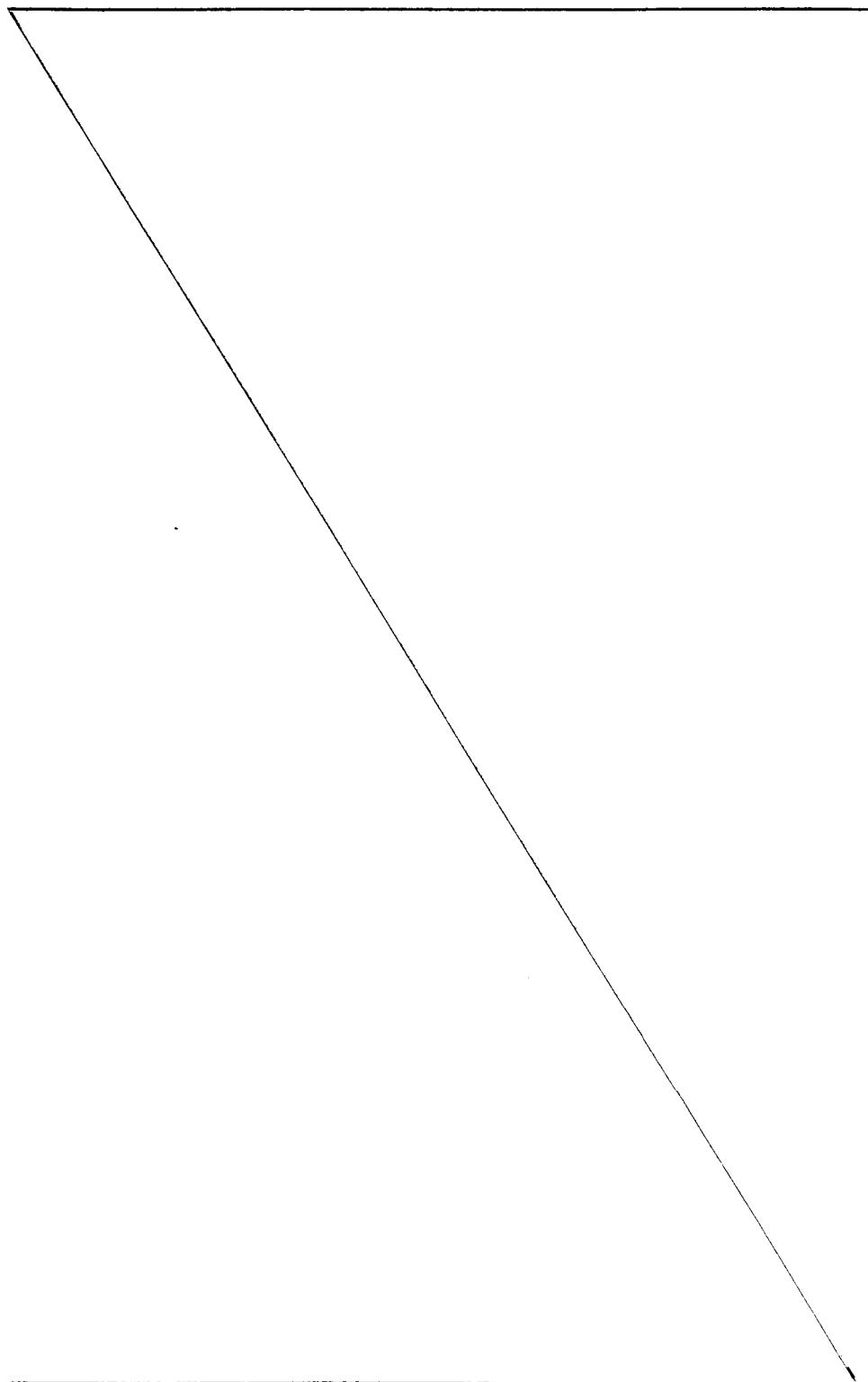
ESEMPIO 3

Si prepara una composizione isocianica facendo reagire 50 parti in peso di una miscela di 4,4'-MDI/2,4'-MDI in rapporto 80/20; 10 parti in peso di una miscela di 4,4'-MDI/2,4'-MDI in rapporto 50/50, 10 parti di MDI modificato uretonimmina (TEDIMON 318 della Richiedente) con un poliolo polietere a base di ossido di etilene e ossido di propilene di peso molecolare medio 4000 in cui il rapporto EO/PO è di 20/80 (TERCAROL 838). Al termine della reazione condotta a 70°C per circa 2 ore si ottiene un prepolimero che presenta %NCO liberi pari a 29,9. Al prepolimero si aggiungono poi MDI polimerico (TEDIMON 31) fino ad ottenere una %NCO liberi del 30,5%.

ESEMPI APPLICATIVI

Le composizioni degli esempi 1-3 sono state utilizzate per la preparazione di espansi poliuretanici flessibili in combinazione con i

componenti poliolici riportati nella tabella successiva. Nella stessa tabella sono riportate le caratteristiche fisico-mecccaniche delle schiume così ottenute.



TABELLA



	A	B	C
Tercarol 427	100	100	100
Tercarol 241	1,5	1,5	1,5
XD7436	2,0	2,0	2,0
DEOA	0,5	0,5	0,5
Acqua, pp	3,7	3,7	3,7
NIAX A 107, pp	0,2	0,2	0,2
NIAX A 310, pp	0,2	0,2	0,2
POLYCAT 77, pp	0,15	0,15	0,15
NIAX L 3410, pp	1,0	1,0	1,0
ISOCIANATO Esempio 1 (indice)	95	-	-
ISOCIANATO Esempio 2 (indice)	-	95	-
ISOCIANATO Esempio 3 (indice)	-	-	95
Densità, kg/m ³	43	44,5	45
Deformazione perm. 50%, %	4,5	4,8	5,5
Resistenza a comp. 40%, kPa	7,5	7,2	6,4
Portanza 40%, N	320	294	233
Fatica dinamica			
% Perdita spessore	2,1	2,2	1,9
% Perdita resistenza compressione	11,5	13,3	15,2

TERCAROL® 241 - Poliolo polietere PM 4000 a funzionalità = 3

TERCAROL® 427 - Poliolo polietere PM 6000 a funzionalità = 3

NIAX A 107 - Catalizzatore amminico della Witco Corporation

NIAX A 310 - Catalizzatore amminico della Witco Corporation

NIAX L 3410 - Tensioattivo siliconico della Witco Corporation

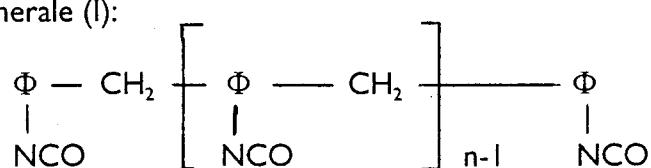
POLYCAT 77 - Catalizzatore amminico della Air Product

RIVENDICAZIONI

MMV

1. Composizioni isocianiche, con funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 che comprendono:

- a) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato (MDI) con almeno un poliolo polietere a base di ossido di etilene (EO) e ossido di propilene (PO) con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 200 e 6000, preferibilmente fra 500 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;
- b) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, di MDI polimerico di formula generale (I):



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

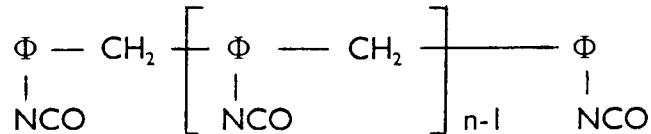
2. Composizioni isocianiche con funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 secondo la rivendicazione 1, che consistono essenzialmente di:

- a) 30-70% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato con almeno un poliolo polietere a base di ossido di etilene e ossido di propilene con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 400 e 6000, preferibilmente fra 600 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed in

cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO

liberi compreso fra 26 e 33% in peso;

- b) 10-70% in peso di MDI polimerico di formula generale (I):



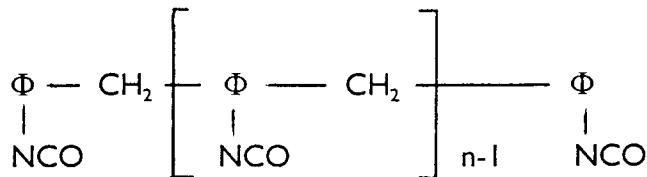
dove Φ rappresenta un gruppo fenile ed n è un numero intero maggiore o uguale a 1; e

- c) 5-30% in peso, preferibilmente fra 10 e 20%, di MDI modificato uretonimmina;

la somma dei componenti (a)-(c) chiudendo a 100.

3. Composizioni isocianiche a funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 secondo la rivendicazione 1, che consistono essenzialmente di:

- a) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato con una miscela costituita da un poliolo polietere a base di ossido di etilene e ossido di propilene con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 1000 e 6000, preferibilmente fra 1500 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed un poliolo polietere delle stesse caratteristiche a base di EO ma peso molecolare inferiore a 1000 in concentrazione, rispetto al primo poliolo, inferiore a 50% in peso ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;
 - b) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, di MDI polimerico di formula generale (I):

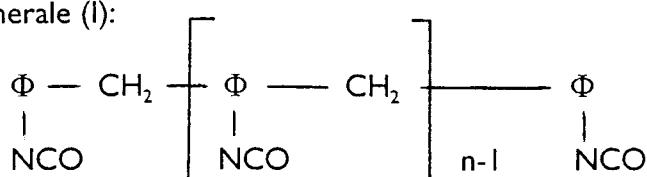


dove Φ rappresenta un gruppo fenile ed n è un numero intero maggiore o uguale a 1.

4. Composizioni isocianiche secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il difenilmetano diisocianato utilizzato per preparare il prepolimero isocianico (a) è costituito da una miscela di isomeri 4,4' e 2,4' in cui la concentrazione dell'isomero 2,4' varia dal 10 al 60% in peso.

5. Procedimento per la preparazione di espansi poliuretanici flessibili a migliorate caratteristiche fisico-mecccaniche che comprende far reagire:

- i) una composizione isocianica con funzionalità isocianica compresa fra 2,2 e 2,9 comprendente:
 - a) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, del prodotto di reazione fra difenilmetano diisocianato (MDI) con almeno un poliolo polietere a base di ossido di etilene (EO) e ossido di propilene (PO) con funzionalità compresa fra 2 e 8, peso molecolare medio compreso fra 200 e 6000, preferibilmente fra 500 e 2500, e contenuto di ossido di etilene compreso fra 20 e 90% in peso, preferibilmente fra 50 e 75%, ed in cui detto prodotto di reazione ha un contenuto in gruppi NCO liberi compreso fra 26 e 33% in peso;
 - b) 20-80% in peso, preferibilmente 40-60%, di MDI polimerico di formula generale (I):



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

- ii) un componente poliolico che comprende almeno un poliolo, con funzionalità compresa fra 2 e 8 e peso equivalente compreso fra circa 200 e 2000, ed acqua.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui la composizione isocianica (i) è quella di rivendicazione 2 o 3.

7. Procedimento secondo a rivendicazione 5 o 6, in cui l'acqua è compresa fra 3 e 6 parti in peso rispetto a 100 parti di componente poliolico.

8. Uso delle composizioni descritte nelle rivendicazioni precedenti nella preparazione di espansi poliuretanici aventi sostanzialmente densità compresa fra 25 e 50 Kg/m³ al cuore, o inferiore, e portanza (secondo la norma ISO 2439) superiore a 40 N, preferibilmente fra 80 e 400 N.

Milano, 22 FEB. 2001

GBO

Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

