



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 205 191**

51 Int. Cl.:
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **97911002 .0**
96 Fecha de presentación : **21.10.1997**
97 Número de publicación de la solicitud: **0935630**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.1999**

54 Título: **Poliolos de poliéter iniciados por amina y procedimiento para su producción.**

30 Prioridad: **01.11.1996 US 742548**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.05.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **06.07.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **06.07.2009**

73 Titular/es: **BAYER CORPORATION**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US

72 Inventor/es: **Schilling, Steven, L.;**
Doerge, Herman, P. y
Hanusa, Lotar, H.

74 Agente: **Urizar Barandiarán, Miguel Ángel**

ES 2 205 191 T5

DESCRIPCIÓN

Poliolos de poliéter iniciados por amina y procedimiento para su producción.

5 La presente invención trata de polioles de poliéter transparentes iniciados por amina, de un procedimiento para su producción, y del uso de esos polioles de poliéter en la producción de espumas rígidas moldeadas.

10 Se sabe que los polioles de poliéter son útiles en la producción de espumas de poliuretano rígido y poliuretano poliisocianurato. En uno de los procedimientos más comunes para la producción de estos polioles, un alcohol polihidroxilado, como sacarosa, se hace reaccionar con un óxido de alquileo, como óxido de etileno u óxido de propileno, en presencia de un catalizador alcalino como hidróxido de sodio. Antes del uso en la producción de espumas, debe neutralizarse y/o eliminarse todo resto del catalizador alcalino presente en el polioliol, para asegurar que el catalizador no interferirá con la reacción entre el polioliol y otro material reactivo, como un poliisocianato. Esto generalmente se acompaña de la adición de un ácido para neutralizar el catalizador alcalino. Esta neutralización produce con frecuencia 15 la precipitación de una sal sólida en el polioliol que debe ser eliminada por filtración. Este residuo sólido eliminado es comúnmente denominado "torta del filtro".

20 La patente de Estados Unidos 4.430.490 describe un procedimiento para la producción de polioliol de poliéter a partir de un alcohol polihidroxilado en el que el catalizador alcalino es neutralizado con un ácido hidroxil-carboxílico soluble en el polioliol. El uso de este ácido hidroxil-carboxílico para neutralizar el catalizador alcalino posibilita la obtención de un producto polioliol transparente que necesita filtrarse antes de usarlo y no contribuye a la generación de una torta del filtro que requiera ser eliminada. La patente de Estados Unidos 4.430.490, sin embargo, se limita a la producción de polioles de poliéter a partir de alcoholes polihidrogenados como sacarosa.

25 La patente de Estados Unidos 4.521.548 enseña que el catalizador alcalino usado para producir polioles de poliéter descrito en esa invención, puede ser neutralizado con ácido fórmico. El beneficio de la neutralización con ácido fórmico, es también la solubilidad del producto de reacción del ácido fórmico y el catalizador alcalino en el producto polioliol.

30 Sin embargo, como se han desarrollado para la producción de espumas rígidas nuevos agentes soplantes que no afectan la capa de ozono, se ha encontrado que muchos de los polioles de poliéter conocidos no producen espumas rígidas con todas las propiedades físicas deseables cuando se usa un agente soplante sin CFC (es decir, sin clorofluorocarbono).

35 Un tipo de polioliol de poliéter que se ha demostrado prometedor en los sistemas de formación de espumas sopladadas con agentes soplantes sin CFC, es un polioliol de poliéter iniciado por amina. Estos polioles de poliéter pueden formarse por reacción de una amina, como diaminotolueno, con un óxido de alquileo, como óxido de etileno u óxido de propileno. Esta reacción puede también ser catalizada por un catalizador alcalino como hidróxido de potasio. Por consiguiente, el problema de la eliminación del catalizador y la formación de una gran cantidad de torta del filtro es 40 también un problema encontrado en la producción de polioles de poliéter iniciados por amina.

45 Por ejemplo, en cada uno de los resúmenes japoneses 57168917A y 57168918 se enseña que el catalizador alcalino usado en la producción de poliéteres iniciados por amina descritos en la presente memoria, puede lograrse por la adición de ácido oxálico en cantidades suficientes para neutralizar el catalizador alcalino. Sin embargo, algunas de las sales de oxalato formadas son insolubles en el producto polioliol. Después de que el catalizador es neutralizado por ácido oxálico, el producto debe desgasificarse para obtener el polioliol de poliéter.

50 La patente de Estados Unidos 4.877.879 enseña que la neutralización del catalizador alcalino usado en la producción de poliéteres iniciados por amina descritos en la presente memoria, puede lograrse por adición de ácido fórmico en un exceso estequiométrico sustancial (es decir, mayor a 300%) respecto a la cantidad de catalizador alcalino que se ha de neutralizar. El ácido fórmico no sólo produce una sal que es soluble en el producto amina, sino también hidrógeno que, según se describe, contribuye a la estabilidad del poliéter.

Resumen de la invención

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar un polioliol de poliéter iniciado por amina transparente, en el que cualquier catalizador alcalino residual del proceso de producción de polioliol es neutralizado.

60 También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de un polioliol de poliéter iniciado por amina transparente, en el que cualquier catalizador alcalino residual es neutralizado de una manera que no genere grandes cantidades de desechos sólidos.

65 Además, es objeto de la presente invención, proporcionar polioles de poliéter iniciados por amina que producen espumas sopladadas con agentes soplantes sin CFC que exhiben mejores condiciones de desmolde.

Estos y otros objetos que serán evidentes para los expertos en la materia, se lograron a través de la epoxidación de orto-tolueno diamina (O-TDA) como diaminotolueno (DAT) en presencia de un catalizador alcalino. Una vez terminada la epoxidación, se añade un ácido láctico en una cantidad suficiente para neutralizar todo catalizador alcalino

ES 2 205 191 T5

restante. También, la sal de ácido hidroxi-carboxílico puede no cambiar significativamente el número de hidroxilos del producto, y se incorpora químicamente a la espuma de poliuretano o poli-isocianurato.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención trata de polioles de poliéter iniciados por amina transparentes, sustancialmente libres de catalizador alcalino residual. Estos polioles de poliéter contienen sales de ácido láctico solubles en el poliol de poliéter que no interfieren con las reacciones subsiguientes del poliol con otros materiales reactivos.

10 Los polioles de la presente invención pueden prepararse por procedimientos bien conocidos en la materia. En general, los polioles de poliéter iniciados por amina de la presente invención, se preparan a través de la reacción de un óxido de alquileo con una amina que tiene una función amina de por lo menos 2, en presencia de un catalizador alcalino.

15 Las aminas utilizadas en la práctica del presente invento son 2,3-tolueno diamina; 3,4-toluenodiamina o mezclas de ellas.

Los óxidos de alquileo utilizables en la producción en los polioles de poliéter del presente invento son mezclas de óxido de etileno y óxido de polipropileno. Son particularmente preferibles las mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno.

En principio se puede utilizar cualquier material alcalino capaz de catalizar la reacción de epoxidación del presente invento. Se ha encontrado que son particularmente apropiados los específicos alcalinos catalizadores que incluyen hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

25 En general, la reacción de epoxidación se produce por el contacto de la amina que tiene una función amina de por lo menos 1 con el/los óxido/s de alquileo, a una temperatura elevada, en el intervalo entre 90 y 180°C, bajo una presión moderadamente elevada, en presencia de un catalizador alcalino. Las cantidades de amina y óxido de alquileo usadas, generalmente son de 1 a 10 equivalentes de óxido de alquileo por cada equivalente de amina. El producto de la epoxidación generalmente tiene una cantidad promedio de hidroxilos (determinada por el procedimiento C de determinación del número de hidroxilos ASTM D-2849-69) de por lo menos 225, preferentemente entre 250 y 1200.

30 Los pesos moleculares de los polioles de poliéter de la presente invención (media numérica determinada por el análisis del grupo terminal y la función nominal del poliol) generalmente varía entre 150 y 1500, preferentemente entre 300 y 1200, más preferentemente entre 400 y 1000.

Después de que se ha preparado el poliol, la mezcla de la reacción resultante, que contiene el catalizador alcalino en cantidades entre 0,1% y 1,0% como KOH, es neutralizada con un ácido hidroxi-carboxílico. La neutralización se puede lograr mezclando el ácido hidroxi-carboxílico y la mezcla de la reacción y agitando bajo condiciones ambientales. No es necesario lograr con la neutralización una neutralidad exacta (es decir, pH = 7,0). La mezcla de la reacción puede mantenerse con una acidez o alcalinidad leve, es decir, a un pH entre 5 y 11, preferentemente, entre 6 y 10. El catalizador neutralizado debe ser soluble en poliol de poliéter para que el producto poliol iniciado por amina pueda usarse en equipos de elaboración de espuma de poliuretano sin tratamiento subsiguiente y sin generar grandes cantidades de material sólido desechable.

En la práctica del presente invento se utiliza ácido láctico.

50 La mezcla neutralizada de poliol de poliéter de la reacción de la presente invención es transparente, es decir, libre de turbidez, y puede usarse directamente en procedimientos para la producción de espumas de poliuretano. Los procedimientos para la producción de espumas de poliuretano a partir de estos polioles de poliéter son bien conocidos por los expertos en la materia.

55 Generalmente, un poliol de poliéter como el producido de acuerdo con la presente invención, se hace reaccionar con un poliisocianato orgánico en presencia de un agente soplante, para producir una espuma de poliuretano. Los poliisocianatos orgánicos que pueden reaccionar con los polioles de poliéter iniciados por amina de la presente invención para producir buenas espumas de poliuretano incluyen: 2,4-di-isocianato de tolueno, 2,6-di-isocianato de tolueno y mezclas isoméricas de estos di-isocianatos; difenilmetan-4,4'-di-isocianato y polimetilen-polifenil-poli-isocianatos; 4,4'-metilen-bis-ciclohexil di-isocianato; isoforon-di-isocianato; y pre-polímeros de estos poliisocianatos.

60 Agentes soplantes útiles en la producción de espumas de poliuretano a partir de polioles de poliéter iniciados por amina de la presente invención incluyen: agua, hidrofluorocarbonos como 1,1-dicloro-1-fluoroetano (CFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (CFC-142b), clorodifluorometano (CFC-22), hidrofluorocarbonos como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fe), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134^a), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-356mffm), carbohidratos perfluorados como perfluoropentano o perfluorohexano, carbohidratos como isómeros de pentano y ciclopentano, o mezclas de los anteriores. Se prefieren especialmente agua, HCFC-141b, HCFC-22, HFC-245Fa o mezclas de ellos.

ES 2 205 191 T5

Otros agentes auxiliares conocidos y aditivos como catalizadores, estabilizadores, emulsificantes, cargas, etc., pueden incluirse opcionalmente en las mezclas que forman espumas que contienen los polioles de poliéter de la presente invención.

5 Se puede usar cualquiera de los procedimientos conocidos para producir espumas de poliuretano, para producir espumas de polioles de poliéter de la presente invención. Estos procedimientos conocidos incluyen el procedimiento de un solo paso, procedimientos de prepolímeros, o procedimientos similares.

10 Habiendo descrito nuestra invención, se ofrecen los siguientes Ejemplos como ilustrativos de ella. Todas las partes y porcentajes que se presentan en estos ejemplos son partes en peso y porcentajes en peso, excepto que se indique lo contrario.

Ejemplos

15 Ejemplo 1

Se prepararon nueve polioles de poliéter iniciados por amina a través del siguiente procedimiento, usando los reactivos especificados en las cantidades indicadas en la Tabla 1. Se calentó orto-diaminotolueno (o-TDA) a 90°C durante aproximadamente 4 horas a presión atmosférica. El orto-diaminotolueno usado fue una mezcla de, principalmente, 20 2,3- y 3,4-diaminotolueno. Se purgó con nitrógeno un vaso de reacción de 20 litros y se calentó a 60°C. El o-TDA derretido se cargó en el vaso de reacción, se calentó a 115°C y se añadió un óxido de alquileo ("Epóxido 1" en la Tabla 1). Se mantuvo esta mezcla a 115°C bajo 204 kPa durante varias horas. Se añadió al vaso de reacción una solución de hidróxido de potasio al 46%, a presión atmosférica, por 1 hora, si el óxido de alquileo era óxido de etileno, o tres horas, si el óxido de alquileo era óxido de propileno o una combinación de óxido de propileno y óxido de 25 etileno. El agua se elimina de la mezcla de reacción si el número de hidroxilos del producto polioli de poliéter fuese menor de 300, a través del calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 110°C, y aplicando un vacío de menos de 5 mm de Hg. Se agregó entonces al vaso de reacción epóxido adicional ("Epóxido 2" en la Tabla 2), y se calentó el contenido a 115°C bajo 204 kPa durante 1 hora si el óxido de alquileo era óxido de etileno, y durante 3 horas si el óxido de alquileo era óxido de propileno o una combinación de óxido de propileno y óxido de etileno. Se 30 añadió entonces a la mezcla de reacción 105% de la cantidad teórica de ácido láctico (solución al 85%) necesaria para neutralizar el catalizador hidróxido de potasio. La mezcla de reacción fue luego agitada durante 30 minutos a 90°C a presión atmosférica. La mezcla de la reacción que contenía el producto fue entonces destilada al vacío durante 2 horas a 110°C y menos de 5 mm de Hg. El vacío se interrumpió con nitrógeno y se añadió 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT).

35 TABLA 1

Muestra	o-TDA (g)	Epóxido 1 (g)	KOH al 46% (g)	Deshidratación	Epóxido 2 (g)	Ácido láctico al 85% (g)
A *	3.150	5.234/OP	59,9	no	5.372/OP	50,2
B	1.235	1.545/OE	61,7	sí	11.390/OP	54,4
C *	1.400	1.751/OE	69,9	sí	12.889/OE	61,6
D *	2.681	3.376/OE	50,9	no	5.649/OE	44,9
E *	1.265	2.091/OP	63,1	sí	11.138/OP	55,6
F	1.680	1.200/OE + 1.199/OP	57,9	sí	4.608/OE + 4.608/OP	51,1
G	1.300	2.149/OE	64,9	sí	11.446/OE	57,2
H	3.095	3.897/OE	58,9	no	6.541/OP	52,0
I	2.095	3.497/OP	39,8	no	3.572/OE	35,1

OP = Óxido de propileno

65 OE = Óxido de etileno

*Ejemplo comparativo

ES 2 205 191 T5

Cada uno de estos polioles de poliéter fue transparente. Las propiedades de cada uno de estos polioles se ofrecen en la Tabla 2.

TABLA 2

Muestr a	Número teórico de OH (mg de KOH/g)	Epóxido 1 (%pp)	Epóxido 2 (%ppM,)	Número medido de OH (mg de KOH/g)	Viscosidad mPa·s a 25°C
A *	420	49% OP	51% OP	392,5	134.703
B	160	12% OE	88% OP	156,2	623
C *	160	12% OE	88% OE	164,6	651
D *	420	37% OE	63% OE	421,1	3.980
E *	160	16% OP	84% OP	141,3	1.161
F	232	10% OE/ 10% OP	40% OE/ 40% OP	222,7	1.060
G	160	16% OP	84% OE	147,5	869
H	420	37% OE	63% OP	412,4	12.128
I	420	49% OP	51% OE	399,0	25.250

* Ejemplo comparativo

Ejemplos 2-4

Se produjeron tres diferentes espumas de poliuretano a partir de un polirol de poliéter iniciado por o-TDA, que tenía una funcionalidad de 4, un número de OH de 450, un peso molecular de 499 y una viscosidad a 25°C de 15.000 mPa·s, y de otros materiales listados en la Tabla 3, usando las cantidades indicadas en la Tabla 3. En la primera espuma, el o-TDA fue neutralizado con ácido sulfúrico (POLIOL A) y las sales se eliminaron por filtración. En la segunda espuma, el o-TDA fue neutralizado con ácido láctico de acuerdo con la presente invención (POLIOL B). En la tercera espuma, el o-TDA fue neutralizado con ácido oxálico (POLIOL C).

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 3

Ejemplo	2 (comparativo)	3	4 (comparativo)
Poliol A (ppp)	71,10	-	-
Poliol B (ppp)	-	71,20	-
Poliol C (ppp)	-	-	71,10
L-5340 ¹ (ppp)	2,00	2,00	2,00
Desmorapid PV ² (ppp)	0,90	0,80	0,90
H ₂ O (ppp)	1,00	1,00	1,00
HCFC-141 ³ (ppp)	25,00	25,00	25,00
Isocianato ⁴ (ppp)	98,90	98,90	98,90
OH/índice ⁵	460/110	460/110	460/110
Friabilidad (5 min)	leve	leve	leve
Encogimiento	ninguno	ninguno	ninguno
Densidad central (kg/m ³)	27,07	27,23	26,43
Factor-K (W/(m.K))	60,22	60,74	60,74
% de aumento del espesor	2,5%	1,0%	2,5%

¹ L-5340 es un tensioactivo de silicona disponible comercialmente por Union Carbide.

² Desmorapid PV es un catalizador usado en la producción de espumas de poliuretano disponible comercialmente por Rhein Chemie.

³ HCFC-141b es 1,1-dicloro-1-fluoroetano.

⁴ Isocianato es un diisocianato difenilmetano polimérico que tiene un contenido de NCO de 31,5%, disponible comercialmente por Bayer Corporation bajo el nombre de Mondur MR.

⁵ OH/índice = Índice de número de OH/Isocianato.

Las características de desmolde superiores de los poliols de poliéter de la presente invención se determinaron de la siguiente manera.

Se calentó un molde de 63,5 cm x 33,02 cm x 10,16 cm a 50°C. El poliol más los aditivos que habían sido enfriados a 15°C, se mezclaron con isocianato (también a 15°C) durante 5 segundos, y se vertió una cantidad apropiada de la mezcla en el molde abierto. Se determinó entonces la densidad mínima de llenado de acuerdo con el procedimiento estándar.

Se colocó entonces en el molde vacío la cantidad necesaria de la mezcla poliol/isocianato para obtener 10% por encima de la densidad mínima de llenado, y se cerró el molde. Después de 3 minutos, se abrió el molde y se dejó reposar la espuma durante otros 7 minutos. Se midió el centro del panel de espuma y se calculó el porcentaje de aumento del espesor.

El aumento del espesor determinado de esta manera, es una buena medida de cuánto se expande una espuma después de ser desmoldada. Las espumas que tienen un bajo porcentaje de aumento de espesor, pueden quitarse de

ES 2 205 191 T5

un molde o artefacto en períodos de tiempo mucho más cortos que las espumas que tienen mayores porcentajes de aumento de espesor. Este tiempo más corto antes de ser removidas es importante en aplicaciones como la fabricación de dispositivos.

5 Como puede observarse en la Tabla 3, la espuma producida a partir del polirol de poliéter de la presente invención tuvo un porcentaje de aumento de espesor significativamente menor que cualquiera de las espumas comparadas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 205 191 T5

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de un polirol de poliéter transparente iniciado por o-tolueno diamina a través de

a) epoxidación de una o-tolueno diamina en presencia de un catalizador hidróxido de metal alcalino con una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno

10 y

b) después de completarse el grado de epoxidación deseado, se añade ácido láctico a la mezcla epoxidizada, en una cantidad suficiente para neutralizar cualquier hidróxido de metal alcalino remanente.

15 2. El polirol de poliéter transparente producido por el procedimiento de la Reivindicación 1.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65