

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 217**

51 Int. Cl.:
C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04028051 .3**
96 Fecha de presentación: **06.06.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1518872**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **COMPOSICIONES DE CATALIZADOR DE POLIURETANO PARA MEJORAR EL COMPORTAMIENTO DE ESPUMA RÍGIDA.**

30 Prioridad:
09.06.1999 US 328674

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2011

73 Titular/es:
**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
7201 HAMILTON BOULEVARD
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:
**Mercando, Lisa Ann;
Kniss, Jane Garrett y
Miller, John William**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 368 217 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de catalizador de poliuretano para mejorar el comportamiento de espuma rígida

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere al uso de catalizadores de amina terciaria específicos para producir espuma de poliuretano rígida.

10 Las espumas de poliuretano se conocen ampliamente y se usan en los sectores del automóvil, de la vivienda y en otros. Tales espumas se producen mediante reacción de un poliisocianato con un poliol en presencia de diversos aditivos. Un aditivo de este tipo es un agente de expansión de clorofluorocarbono (CFC) que se evapora como resultado de la exoterma de reacción, dando lugar a que la masa de polimerización forme una espuma. Los CFC han sido de utilidad en espumas rígidas aislantes debido a su baja conductividad térmica tal como se mide por sus factores k.

El descubrimiento de que los CFC reducen el ozono en la estratosfera ha dado como resultado el mandato de reducir el uso de CFC. Por lo tanto, la producción de espumas expandidas por agua, en las que la expansión se realiza con el CO₂ generado por la reacción de agua con el poliisocianato, ha venido ganando en importancia.

20 Los catalizadores de amina terciaria se utilizan típicamente para acelerar la expansión (reacción de agua con isocianato para generar CO₂) y la gelificación (reacción de poliol con isocianato). La capacidad del catalizador de amina terciaria para favorecer selectivamente o bien la expansión o bien la gelificación es una consideración importante al seleccionar un catalizador para la producción de una espuma de poliuretano particular. Si un catalizador favorece la reacción de expansión a un nivel demasiado alto, se desprenderá una gran parte del CO₂ antes de que se haya producido una suficiente reacción de isocianato con poliol, y el CO₂ burbujeará fuera de la formulación, lo que da como resultado que la espuma se colapse. Se producirá una espuma de baja calidad. Por el contrario, si un catalizador favorece demasiado intensamente la reacción de gelificación, una parte sustancial del CO₂ se desprenderá después de que haya tenido lugar un grado de polimerización significativo. De nuevo, se producirá una espuma de baja calidad, caracterizada en esta ocasión por una alta densidad, celdas rotas o mal definidas, u otras características poco deseables.

Los catalizadores de amina terciaria, en general, son malolientes y desagradables y muchos presentan una alta volatilidad debido a su bajo peso molecular. La liberación de aminas terciarias durante el tratamiento de la espuma puede presentar problemas de seguridad y de toxicidad significativos, y la liberación de aminas residuales a partir de productos de consumo es, en general, poco deseable.

Los catalizadores de amina que contienen funcionalidad urea (por ejemplo, RNHCONHR') tienen un aumento en peso molecular y en enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, una volatilidad y un olor reducidos en comparación con estructuras relacionadas que carecen de esta funcionalidad. Además, los catalizadores que contienen funcionalidad urea se unen químicamente al uretano durante la reacción y no se liberan con respecto al producto acabado. Las estructuras de catalizador que realizan este concepto son típicamente de baja a moderada actividad y favorecen tanto las reacciones de expansión (agua-isocianato) como las de gelificación (poliol-isocianato) en distintos grados.

45 El documento de los Estados Unidos 5.859.079 da a conocer una composición de catalizador de poliuretano para hacer una espuma de poliuretano flexible que comprende N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea y 3-dimetilaminopropil-urea en una proporción que puede hacerse variar para controlar sistemáticamente las propiedades físicas de fluidez, flujo de aire y resistencia al aplastamiento de la espuma flexible resultante.

50 El documento de los Estados Unidos 4.644.017 da a conocer el uso de determinadas amino-alquil-ureas estables en difusión que tienen grupos amino terciarios en la producción de un producto de adición de poliisocianato que no decolora o cambia la constitución de los materiales que le rodean. Específicamente, se enseñan el Catalizador A y el Catalizador D que son productos de reacción de la dimetilaminopropilamina y de la urea.

55 El documento de los Estados Unidos 4.007.140 da a conocer el uso de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea un catalizador de poco olor para la fabricación de poliuretanos.

60 El documento de los Estados Unidos 4.194.069 da a conocer el uso de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-(3-morfolinopropil)-urea, N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea y N, N'-bis(3-morfolinopropil)-urea como catalizadores para producir espumas de poliuretano.

El documento de los Estados Unidos 4.094.827 da a conocer el uso de determinadas ureas sustituidas con alquilo que incluyen N, N-bis(3-dimetilaminopropil)-urea que proporcionan menos olor y un retardo en la reacción de formación de espuma que facilita la producción de espuma de poliuretano.

65 El documento de los Estados Unidos 4.330.656 da a conocer el uso de N-alquil-ureas como catalizadores para la

reacción de 1,5-diisocianato de naftileno con polioles o para la prolongación de la cadena de prepolímeros basándose en 1,5-diisocianato de naftileno sin aceleración de la oxidación atmosférica.

5 El documento DE 30 27 796 A1 da a conocer el uso de dialquil-aminoalquil-ureas de mayor peso molecular como catalizadores de olor reducido para la producción de espuma de poliuretano.

El documento de los Estados Unidos 4.310.632 y el documento de los Estados Unidos 5.057.480 dan a conocer un proceso para la producción de poliuretano usando un catalizador definido.

10 El documento EP 0 879 837 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano flexible haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico y un polioli en presencia de un agente de expansión, un estabilizador de celda y una composición de catalizador, que tiene la mejora para el control de la libertad de tratamiento de la composición de espuma que comprende el uso de una composición de catalizador que consiste esencialmente en > 0 a < 100 por ciento en moles de 3-dimetilaminopropil-urea y en > 0 a < 100 por ciento en moles de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea.

Sumario de la invención

20 La presente invención se refiere al uso de una composición de catalizador para la producción de espuma de poliuretano rígida. La composición de catalizador comprende 3-dimetilaminopropil-urea y N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea, es decir, las mono- y bis-ureas de 3-dimetilaminopropilamina, respectivamente. Usando esta composición de catalizador, que comprende una mezcla de las mono- y bis-alkil-ureas sustituidas en cantidades de > 0 a < 100 por ciento en moles de mono-urea y de > 0 a < 100 por ciento en moles de bis-urea mejora las propiedades físicas de la espuma de poliuretano.

25 La proporción de los dos compuestos de urea que está presente en el catalizador que va a usarse de acuerdo con la presente invención puede hacerse variar para controlar sistemáticamente el contenido en tanto por ciento en celdas abiertas, valor del factor k y la fluidez de los componentes de formación de espuma de reacción para aumentar la procesabilidad. El aumento de la proporción de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea a 3-dimetilaminopropil-urea que está presente en el catalizador que va a usarse de acuerdo con la presente invención disminuye el contenido en tanto por ciento en celdas abiertas y los valores del factor k de la espuma a la vez que disminuye la proporción de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea a 3-dimetilaminopropil-urea mejora la fluidez de la composición de formación de espuma.

35 El contenido en tanto por ciento en celdas abiertas es una medición para la estimación de la pérdida de agentes de expansión mediante su difusión a través de las celdas de espuma. Esto es comparable a la difusión de aire a través de las celdas de espuma, es decir, el "flujo de aire" a través de la espuma. Un contenido en celdas abiertas más alto significa una difusión de gases mayor y un flujo de aire mayor.

40 El factor k es una medición de la conductividad térmica de los materiales aislantes, en este caso la espuma de poliuretano rígida. Cuanto menor es el factor k de la espuma rígida mejor es su propiedad de aislamiento. Para una espuma aislante el objeto es retener el agente de expansión en las celdas para mantener el bajo factor k. Por lo tanto, es deseable un menor contenido en celdas abiertas en la espuma. La presente invención es de utilidad en aparatos, por ejemplo, congeladores y frigoríficos, y paneles estratificados que contienen espuma aislante así como en otras aplicaciones críticas en cuanto a factor k.

50 Al contrario de lo expuesto en el documento de los Estados Unidos 5.859.079, que enseña que un aumento en la proporción de la bis-urea con respecto a la mono-urea de la mezcla del catalizador para aumentar el flujo de aire en una espuma flexible, en espumas rígidas preparadas usando la presente invención, un aumento de la proporción de la bis-urea con respecto a la mono-urea de la mezcla del catalizador disminuye el contenido en celdas abiertas de la espuma y disminuye de forma conjunta el flujo de aire; al contrario que el efecto enseñado en el documento de los Estados Unidos 5.859.079.

55 Además, a pesar de que se reconoce en la técnica que el factor k de la espuma típicamente varía esencialmente en proporción directa con el contenido en tanto por ciento en celdas abiertas, la disminución en el factor k con el aumento de la proporción de la bis-urea con respecto a la mono-urea de la mezcla del catalizador fue mucho más drástica de lo que cabría esperar a partir de la disminución en el contenido en celdas abiertas.

60 Cuando se desean espumas rígidas para paneles de aislamiento por vacío u otras aplicaciones en las que el factor k no es crítico, el uso de una composición de catalizador con la disminución de proporción de la bis-urea con respecto a la mono-urea mejora la fluidez de la composición de formación de espuma.

65 Una ventaja adicional de estos catalizadores es que contienen un grupo ureido que reaccionará con el isocianato y químicamente se unirá al uretano durante la reacción; por lo tanto, el catalizador no se libera con respecto al producto de espuma acabado.

Descripción detallada de la invención

5 Las composiciones de catalizador que se usan en la invención catalizan la reacción entre una funcionalidad isocianato y un compuesto que contiene hidrógeno activo, es decir un alcohol, un poliol, una amina o agua, especialmente la reacción de uretano (gelificación) de hidroxilos de poliol con isocianato para producir poliuretanos y la reacción de expansión de agua con isocianato para liberar dióxido de carbono para la producción de poliuretanos en espuma.

10 Las espumas de poliuretano rígidas típicamente pueden distinguirse de las espumas flexibles por la presencia de más altos niveles de isocianurato en la espuma rígida. Además, la espuma flexible típicamente usa polímero poliol como parte del contenido en poliol global en la composición de espuma, junto con trioles convencionales de un peso molecular promedio en peso de (Mw) de 4000 a 5000 y un índice de hidroxilo (OH #) de 28 a 35. Por el contrario, las composiciones de espuma de poliuretano rígida usan polioles con una Mw de 500 a 1000 con un OH # de 160 a 700. La espuma rígida puede también diferenciarse de la espuma flexible por el índice de isocianato (NCO) de la composición de espuma. Las composiciones de espuma rígida típicamente usan un índice de NCO de 100 a 300 mientras que las composiciones de espuma flexible típicamente requieren un índice de NCO de 70 a 115.

20 Los productos de espuma de poliuretano rígida se preparan usando cualesquiera poliisocianatos orgánicos adecuados, que se conocen bien en la técnica, que incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno ("TDI") y 4,4'-diisocianato de difenilmetano ("MDI"). Las mezclas de diisocianatos que se conocen comercialmente como "MDI sin procesar" son isocianatos especialmente adecuados, comercializados como PAPI por Dow Chemicals, que contienen alrededor de un 60 % de 4,4'-diisocianato de difenilmetano junto con otros poliisocianatos isoméricos y análogos superiores. Otros isocianatos adecuados son los 2,4- y 2,6-TDI de manera individual o juntos como sus mezclas disponibles comercialmente. También son adecuados los "prepolímeros" de estos poliisocianatos que comprenden una mezcla que se ha hecho reaccionar previamente de forma parcial de un poliisocianato y un poliol poliéter o poliéster.

30 Ilustrativos de polioles adecuados como un componente de la composición de poliuretano rígida son los polioles de polialquilen éter y de poliéster. Los de polioles polialquilen éter incluyen los polímeros de poli(óxido de alquilen) tales como los polímeros de poli(óxido de etileno) y de poli(óxido de propileno) y los copolímeros con grupos hidroxilo terminales obtenidos a partir de compuestos polihidroxilados, que incluyen dioles y trioles; por ejemplo, entre otros, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilol-propano y polioles similares de bajo peso molecular.

35 En la práctica de la presente invención, puede usarse un único poliol poliéter de alto peso molecular. Asimismo, puede usarse mezclas de polioles poliéter de alto peso molecular tales como mezclas de materiales di- y trifuncionales y/o diferente peso molecular o materiales de diferente composición química.

40 Los polioles poliéster útiles incluyen los producidos haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol, por ejemplo, ácido adípico con etilenglicol o butanodiol, como anhídrido ftálico con dietilenglicol, o haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol tal como caprolactona con propilenglicol. Los valores de OH # típicos para estos materiales de poliéster varían entre 160 y 490.

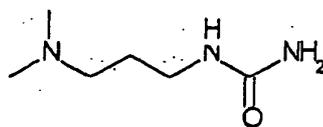
45 Otros agentes típicos que se encuentran en las formulaciones de espuma de poliuretano incluyen prolongadores de cadena tales como el etilenglicol y el butanodiol; agentes de reticulación tales como la dietanolamina, la diisopropanolamina, la trietanolamina y la tripropanolamina; agentes de expansión tal como el agente químico de expansión en agua, y agentes físicos de expansión tales como CFC, HCFC, HFC, pentano, y similares; y estabilizadores de celda tales como las siliconas.

50 Una formulación general de espuma aislante rígida de poliuretano que tiene una densidad de 0,5 a 5 libras/pie³ (de 8 a 80 kg/m³) (por ejemplo, espuma para estructura de aparatos; paneles estratificados) que contienen un catalizador tal como la composición de catalizador que va a usarse de acuerdo con la invención comprendería los siguientes componentes en partes en peso (pbw):

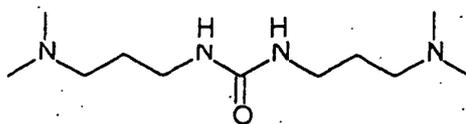
Formulación de espuma rígida	partes en peso
Poliol	100
Agente tensioactivo de silicona	1-3
Agente físico de expansión	0-50, preferiblemente 2-50
Agua	0-4, preferiblemente 1-4
Co-catalizador	0-5, preferiblemente 0,2-5
Catalizador de la Invención	0,5-10
Índice de isocianato	100-300

55 Para la producción de espumas para estratificado (panel de aislamiento) y para estructuras de aparato el índice de NCO es típicamente de 100 a 300; para la producción de espuma de celda abierta el índice de NCO es típicamente de 100 a 120 y toda la espuma se expande normalmente con agua.

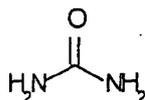
Las composiciones de catalizador reactivas para el control de la libertad del proceso al producir espumas de poliuretano rígidas de una forma rentable comprende los compuestos representados por las siguientes formulas I y II en cualquier proporción de tanto por ciento en moles, preferiblemente. El tanto por ciento en moles se basa en los moles de mono-urea (I) y de bis-urea (II). Con el fin de mejorar la fluidez de la composición de formación de espuma, la composición de catalizador debe contener de un 50 a un 95 por ciento en moles de mono-urea (I) y de un 5 a un 50 por ciento en moles de bis-urea (II), preferiblemente de un 80 a un 95 por ciento en moles de mono-urea (I) y de un 5 a un 20 por ciento en moles de bis-urea (II). Para disminuir el contenido en tanto por ciento en celdas abiertas y valores de factor k de la espuma rígida, la composición de catalizador debe ser de un 5 a un 50 por ciento en moles de mono-urea (I) y de un 50 a un 95 por ciento en moles de bis-urea (II), preferiblemente de un 5 a un 20 por ciento en moles de mono-urea (I) y de un 80 a un 95 por ciento en moles de bis-urea (II). Además, como resultado del procedimiento de preparación la composición de catalizador puede contener hasta un 20 por ciento en peso de urea (III), sin reaccionar, basándose en el peso de los compuestos (I) y (II).



I
3-Dimetilaminopropil-urea



II
N, N'-Bis(3-dimetilaminopropil)-urea



III
Urea

Los compuestos I y II se preparan haciendo reaccionar urea y N, N-dimetilaminopropilamina en las proporciones molares apropiadas en una atmósfera inerte a temperaturas elevadas. Los compuestos I y II pueden aislarse de manera individual mediante técnicas cromatográficas conocidas en el campo de la síntesis.

Una cantidad catalíticamente efectiva de la composición de catalizador se usa en la formulación de poliuretano. Más específicamente, las cantidades adecuadas de la composición de catalizador pueden variar de alrededor de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes de polioli (pphp) en la formulación de poliuretano, preferiblemente de 0,05 a 1 pphp.

La composición de catalizador puede usarse en combinación con, o también pueden comprender, otra amina terciaria, catalizadores de organoestaño o de carboxilato-uretano bien conocidos en el campo del uretano.

Ejemplo 1

Síntesis de 3-Dimetilaminopropil-urea (I)

Se preparó una mezcla de catalizador con una proporción molar en la mezcla de 94:6 de 3-dimetilaminopropil-urea (I) y N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea (II) usando un matraz de fondo redondo de un litro de capacidad y de 3 bocas provisto de lo siguiente: un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un dispositivo de burbujeo de nitrógeno, y manguito calefactor de temperatura controlada. El matraz se cargó con 176,3 g de urea [CH₄N₂O] y 300,0 g de N, N-dimetilaminopropilamina [(CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂NH₂]. La mezcla se agitó a una velocidad constante a la vez que se calentaba lentamente hasta los 120 °C. La reacción se controló a 120 °C hasta que todos los signos de Evolución de NH₃ hubieron cesado (tal como se puso de manifiesto por el burbujeo en el dispositivo de liberación de

presión de N₂). El líquido amarillo pálido se enfrió a 80 °C y se hizo el vacío en el matraz que contenía el líquido a través una bomba de vacío y se volvió a llenar con N₂ tres veces para retirar cualquier sustancia volátil aún presente. La ¹³C NMR cuantitativa mostró que el producto final fue de un 86 por ciento en moles de 3-dimetilaminopropil-urea (I), de un 5 por ciento en moles de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea (II), y de un 9 por ciento en moles de urea sin reaccionar. La proporción molar de mono- a bis- es de 17,2 a 1, o una proporción de 94:6 de mono- urea a bis-urea.

Ejemplo 2 a modo de comparación

10 Síntesis de N, N'-Bis(3-Dimetilaminopropil)-urea (II)

Un matraz de fondo redondo de un litro de capacidad y de 3 bocas se equipó con lo siguiente: un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un dispositivo de burbujeo de nitrógeno, y un manguito calefactor de temperatura controlada. El matraz se cargó con 83,96 g de urea [CH₄N₂O] y 300 g de N, N'-dimetilaminopropilamina [(CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂NH₂]. La mezcla se agitó a una velocidad constante a la vez que se calentaba lentamente hasta los 120 °C. La reacción se controló a 120 °C durante 1,5 horas y a continuación la temperatura de la reacción se aumentó hasta los 140 °C, 160 °C y finalmente 180 °C. La temperatura se aumentó cada vez después de que se detuviera el desprendimiento de amoniaco. El exceso de N, N'-dimetilaminopropilamina se eliminó a través de destilación. La ¹³C NMR cuantitativa mostró que el producto fue de un 98 por ciento en moles de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea (II) y de un 2 por ciento en moles de 3-dimetilaminopropil-urea (I).

Ejemplo 3

25 Se preparó una espuma de poliuretano convencional usando la formulación enumerada a continuación con los componentes en partes en peso (pbw):

COMPONENTE	partes en peso
Mezcla de Polioli A y Polioli B	65,11
Agua	1,16
141 b	27,0
PC 41	0,43
PC 5	0,86
DC5357	2,19
Catalizador (I y/o II)	variada
MDI polimérico	Índice 115
Polioli A – un polioli poliéter convencional.	
Polioli B – un poliéster polioli convencional.	
Forane® 141b – un agente convencional auxiliar de expansión de HCFC comercializado por Elf Atochem.	
DABCO® Policat 41 – un catalizador de amina terciaria convencional comercializado por Air Productos y Chemicals, Inc. (APCI)	
DABCO® Policat 5 – un catalizador de amina terciaria convencional comercializado por APCI	
DABCO® DC-5357 – un agente tensioactivo de silicona convencional comercializado por APCI	
MDI polimérico – un MDI polimérico convencional.	

30 Se preparó una espuma de poliuretano de una forma convencional en un molde en L típico de base horizontal de 12 x 12 x 2 pulgadas (30,5 x 30,5 x 5,1 cm) y de pie vertical de 12 x 24 x 2 pulgadas (30,5 x 61 x 5,1 cm) que se calentó de manera uniforme y se mantuvo a 140 °F (60 °C). La formulación de poliuretano en partes en peso se enumeró anteriormente. Todos los niveles de catalizador usados se comparan a iguales niveles de reactividad basándose en los tiempos de secuencia de gel equivalente tal como se determina en el ensayo de espuma de elevación libre.

35 Una espuma de poliuretano moldeada convencional se preparó usando la formulación enumerada anteriormente. La formulación se preparó sin el catalizador en un frasco capaz y se sacudió a mano durante 10 minutos para permitir la mezcla completa de los componentes. La mezcla madre se almacenó a continuación en una incubadora a 23 °C durante aproximadamente 2 horas. Se añadieron 1,29 g de catalizador a 220.49 g de la mezcla madre en un vaso de papel de 32 onzas (946 ml) y toda la mezcla madre se mezcló durante 10 s a 6000 rpm usando un agitador de varilla provisto de una paleta de agitación de 2 pulgadas (5,1 cm) de diámetro. El agente de expansión que se evaporó durante la mezcla se añadió de vuelta. Se añadió suficiente MDI polimérico a la mezcla en el vaso como para producir una espuma de índice 115 {índice = (moles de NCO / moles de hidrógeno activo) x 100}. Toda la formulación se mezcló bien durante 5 s usando el mismo agitador de varilla. El vaso de 32 onzas (946 ml) se dejó caer a través de un orificio en la parte superior y hacia abajo a través de la parte inferior de la sección horizontal del molde de ventilación en forma de L de 2 pulgadas de espesor. El vaso no se deslizó a través del orificio inferior debido a labio enrollado en la parte superior del bote que forma un cierre estanco. El molde se precalentó hasta unos 140 °F (60 °C) estables. Las dimensiones horizontal y vertical internas del molde producen una espuma acabada con dimensiones máximas de 11 x 12 pulgadas (28 x 30,5 cm) en el centro y de 25 x 12 pulgadas (63,5 x 30,5 cm) en el centro, respectivamente, con un espesor de 2 pulgadas (5,1 cm). El orificio interior se

dimensionó para capturar el labio superior del vaso cilíndrico de 32 onzas (946 ml). Rápidamente, el orificio superior se cerró de forma estanca para obligar a que la espuma fluyera horizontalmente y a continuación hacia arriba a través del pie vertical el molde. Después de 6 minutos, la parte superior del molde se retira y la espuma curada se desmolda. El vaso de papel se retira de la parte de espuma y la altura promedio del pie vertical se mide en milímetros como una indicación de las propiedades de flujo de la masa de formación de espuma. Después de 24 horas, una sección de 8 x 8 x 1 pulgadas (20,3 x 20,3 x 2,5 cm) se corta a partir de la pata vertical, centrada aproximadamente 2 pulgadas (5,1 cm) por encima del codo. Esta sección se somete a ensayo en cuanto al factor k utilizando un instrumento medidor de flujo de calor Lasercomp Fox 200 y calibrado en unidades térmicas del sistema británico – (pulgadas/hora–pie²–°F) y vatios/metro–K (W/mK). Se cortaron muestras de la sección sometida a ensayo por triplicado de 2 x 2 x 1 pulgadas (5,1 x 5,1 x 2,54 cm) a continuación y se sometieron a ensayo en cuanto a la fuerza de compresión. De la parte restante del panel de factor k se cortaron muestras duplicadas de 1 pulgada³ (2,54 cm³) y se sometieron a ensayo en cuanto al contenido en tanto por ciento de celdas abiertas/cerradas utilizando un pirómetro Quantacrome.

La Tabla enumera las propiedades físicas obtenidas usando los catalizadores de los Ejemplos 1 a 3. La espuma sometida a ensayo cumple las especificaciones normalizadas y los ensayos se realizaron usando la designación D 2856 de ASTM para el contenido en tanto por ciento en celdas abiertas y C177 para los valores del factor k.

Tabla 1

	Catalizador ^a del Ejemplo 1	Catalizador ^a del EJEMPLO 2 a modo de comparación	Catalizador ^a de Control
Proporción de Mono–/Bis–pphp	94:6 0,97	2:98 0,97	– 0
Altura de la espuma (mm)	502	493	508
% de Celdas abiertas	17,0	14,5	18,4
factor k ^b (Btu; W/mK)	0,148; 0,0213	0,126; 0,0181	0,129; 0,0186
^a Todas las combinaciones de catalizador incluyen niveles de catalizador de control equivalentes de PC41 y de PC5.			
^b En el sector de la espuma aislante de poliuretano un cambio en el valor del factor k de la espuma de ± 0,003 o más es una diferencia significativa.			

El Ejemplo 3 demuestra que un aumento de los niveles de N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea (II) disminuye la altura de la espuma, el contenido en tanto por ciento en celdas abiertas y las propiedades físicas de factor k de la espuma rígida. Esta mejora es de utilidad para aplicaciones de aislamiento, tales como para aparato y estratificado. Basándose en la técnica anterior, no era de esperar que los catalizadores del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2 a modo de comparación darían como resultado unas propiedades físicas de espuma rígida diferentes.

La tabla 3 del documento de los Estados Unidos 4.644.017 indica que la 3–dimetilaminopropil–urea (Catalizador A) y la N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea (Catalizador D) proporcionaron un comportamiento equivalente al de la espuma semi–rígida respaldada por hoja de PVC. Por lo tanto, un experto en la técnica no esperaría mejoras en cuanto al comportamiento usando mezclas de estos catalizadores. De forma inesperada, las mezclas de estos catalizadores proporcionaron de hecho mejoras en cuanto al comportamiento en la espuma rígida.

El ejemplo 6 del documento de los Estados Unidos 4.007.140 demuestra que la N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea produjo una espuma de más alta resistencia que el control. Además, el documento de los Estados Unidos 4.194.069 indica que la N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea produjo una ligera contracción de la espuma y de las celdas en curso en comparación con la N–(3–dimetilaminopropil)–N'–(3–morfolinopropil)–urea. Por lo tanto, para reducir los valores del factor k y del contenido en celdas abiertas de una espuma rígida, no habría motivos para añadir N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea o aumentar la proporción de N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea a 3–dimetilaminopropil–urea. La disminución de la proporción de N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea a 3–dimetilaminopropil–urea mejora la fluidez de la espuma. La ventaja de la presente invención es que las proporciones de catalizador pueden usarse para controlar sistemáticamente la fluidez, el contenido en celdas abiertas y el factor k, proporcionando por lo tanto una mayor libertad de tratamiento en espuma rígida.

El documento de los Estados Unidos 5.859.079 describe la capacidad de predecir y sistemáticamente controlar las propiedades físicas de las espumas flexibles producidas con proporciones varias de N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea y de 3–dimetilaminopropil urea. Un aumento en el nivel de N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea dio como resultado un aumento en el flujo de aire, una disminución en la resistencia al aplastamiento y una disminución en la fluidez de la espuma. No obstante, cuando la proporción de N, N'–bis(3–dimetilaminopropil)–urea y 3–dimetilaminopropil–urea se hacen variar en aplicaciones de espuma rígida, el flujo de aire disminuye como resultado del contenido inferior en celdas abiertas. Este resultado es inesperado, basándose en los resultados en las formulaciones de espuma flexible. La disminución en el contenido en celdas abiertas producirá unos valores del factor k mejorados (inferiores); no obstante, la diferencia significativo en cuanto al factor k

producido a partir del catalizador del ejemplo 1 en comparación con el catalizador del ejemplo 2 es incluso más sorprendente. La mejora en el flujo para espumas rígidas sigue la misma tendencia que puede observarse en las aplicaciones de espuma flexible. A medida que aumenta la cantidad de 3-dimetilaminopropil-urea, mejora la fluidez de la espuma.

5

Declaración de aplicación industrial

La invención se refiere al uso de composiciones de catalizador para la producción de espuma de poliuretano rígida.

REIVINDICACIONES

5 1. El uso de una composición de catalizador que consiste esencialmente en > 0 a < 100 por ciento en moles de 3-dimetilaminopropil-urea y en > 0 a < 100 por ciento en moles de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea para la preparación de una composición de espuma que tiene una fluidez mejorada para la preparación de una espuma de poliuretano rígida haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico y un polioliol, que tiene un peso molecular de 500 a 1000 y un índice de hidroxilo de 160 a 700, en presencia de un agente de expansión, un estabilizador de celda y la composición de catalizador, teniendo la composición de espuma un índice de NCO de 100 a 300, y en el que la composición de catalizador comprende de un 50 a un 95 por ciento en moles de 3-dimetilaminopropil-urea y de un 5 a un 50 por ciento en moles de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de espuma tiene un índice de NCO de 115.

15 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de catalizador comprende de un 80 a un 95 por ciento en moles de 3-dimetilaminopropil-urea y de un 5 a un 20 por ciento en moles de N, N'-bis(3-dimetilaminopropil)-urea.

20 4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de catalizador se usa en combinación con otros catalizadores de amina terciaria, de organoestaño, o de carboxilato-uretano.

5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de formación de espuma tiene una densidad de 0,5 a 5 libras/pie³ (de 8 a 80 kg/m³) y comprende los siguientes componentes en partes en peso (pbw):

Poliol	100
Agente tensioactivo de silicona	1-3
Agente de expansión físico	0-50
Agua	0-4
Co-catalizador	0-5
Catalizador de urea	0,5-10.

25 6. Un aparato congelador o frigorífico que contiene una espuma aislante para aparato producida de acuerdo con la reivindicación 1.

7. Un panel estratificado que contiene una espuma aislante producida de acuerdo con la reivindicación 1.