

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 991**

51 Int. Cl.:
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08009505 .2**
96 Fecha de presentación: **23.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **1995262**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **SISTEMAS DE POLIURETANO QUE CONTIENEN POLIOL POLIÉSTER QUE TIENEN ESTABILIDAD HIDROLÍTICA MEJORADA.**

30 Prioridad:
25.05.2007 US 753633

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.01.2012

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

72 Inventor/es:
Andrew, Gary Dale;
Burdeniuc, Juan Jesus y
Zarkov, Goran

74 Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

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).

ES 2 372 991 T3

DESCRIPCIÓN

Sistemas de poliuretano que contienen poliol poliéster que tienen estabilidad hidrolítica mejorada

5 Campo de la invención

La invención se refiere a productos de poliuretano y procedimientos para producirlos. Más particularmente, se refiere a catalizadores para mejorar la estabilidad hidrolítica de ciertas composiciones reactivas de isocianato para preparar espumas de poliuretano.

10 Antecedentes de la invención

En sistemas de poliuretano de poliéster moldeado o sistemas que utilizan retardante a la llama, la estabilidad hidrolítica del sistema es muy importante. Por ejemplo, en espumas pulverizadas, los polioles poliéster y los retardantes de llama se usan debido a que pueden mejorar el rendimiento contra el fuego del producto final pero, tras el almacenamiento de un poliol poliéster y un retardante a la llama en presencia de agua y una amina terciaria, se da la descomposición del poliéster a ácido y poliol haciendo que la amina forme una sal. El catalizador de amina terciaria se vuelve ácido bloqueado reduciendo la reactividad del sistema, convirtiéndolo con frecuencia en inadecuado para su uso. Este problema es particularmente serio en espumas pulverizadas en las que se requieren sistemas con reactividad muy alta debido a que se espera que la mezcla de reacción reaccione muy rápido según se pulveriza sobre una superficie. Si la reactividad disminuye, la masa de pulverización del material no puede adherirse a la superficie haciendo que gotee o se combe, ni solidificar en una ubicación diferente que el punto de pulverización. Además, debido a la alta reactividad requerida en las espumas pulverizadas, se requieren altos niveles de uso de aminas terciarias que, combinadas con el agua presente en los sistemas, hacen que poliol poliéster se hidrolice mucho más rápido que en otros sistemas de poliéster.

Las composiciones reactivas de isocianato que contienen polioles poliéster para preparar espuma de poliuretano (PU) se mezclan típicamente con agua, retardantes de llama, catalizadores de amina, catalizadores de metal, tensioactivos y otros aditivos para preparar espumas de poliuretano. El poliol poliéster y los retardantes de llama se caracterizan por su deficiente estabilidad hidrolítica en dichas composiciones reactivas. Su inestabilidad hidrolítica aumenta particularmente en presencia de álcali, tal como aminas terciarias que normalmente están presentes en los sistemas de PU como catalizadores.

La presencia de catalizadores de amina terciaria hace que el poliol poliéster y el retardante a la llama se hidrolicen para dar los glicoles y el ácido correspondientes haciendo que el ácido neutralice la amina terciaria reduciendo la reactividad total del sistema que tiene graves implicaciones sobre la cinética y las propiedades del producto final.

Por ejemplo, el documento EP-A-1 382 624 describe un catalizador para la producción de una espuma rígida de poliuretano y un procedimiento para la producción de una espuma rígida de poliuretano por medio de un catalizador de este tipo. El ejemplo 81 del documento EP-A-1 382 624 describe una formulación que comprende un poliol poliéster de tipo PET, un poliol poliéster de tipo Mannich, un poliol poliéster de tiempo amina alifática, agua, N,N-dimetildodecil-amina como un catalizador de uretano, un agente de soplado, un retardante a la llama, un tensioactivo de tipo silicona y otro catalizador de uretano de amina terciaria. Las reivindicaciones 3 y 12 del documento EP-A-1 382 624 también indican que el catalizador de amina puede seleccionarse entre el grupo que consiste en trimetilamina, dimetilamina, dimetilpropilamina, dimetilbutilamina, dimetilpentilamina, diemetilhexilamina, dimetilheptilamina, dimetiloctilamina, dimetilnonilamina, dimetildecilamina, dimetilundecilamina, dimetildodecilamina, dimetiltridecilamina, dimetiltetradecilamina, dimetilpentadecilamina y dimetilhexadecildiamina.

50 Breve descripción de la invención

En un aspecto, la invención proporciona una composición reactiva de isocianato que comprende un poliol poliéster, agua, una composición de catalizador que comprende al menos un catalizador de uretano de amina terciaria particular y opcionalmente un retardante a la llama o un poliol de Mannich, o ambos. La composición también puede incluir opcionalmente uno o más agentes de soplado, reticuladores, catalizadores de uretano adicionales y tensioactivos. La amina terciaria particular es una amina de dialquilo (C1-C4) (residuo graso) de fórmula (1)



en la que R1 y R2 son independientemente grupos alquilo C1-C4 y R3 es un residuo graso que está seleccionado entre el grupo de residuos miristoleicos, palmitoleicos, oleicos, linoleicos, linolénicos y ricinoleicos.

Según otra realización, la invención proporciona composiciones para preparar espuma de poliuretano que comprenden el producto de contacto de un poliisocianato orgánico y la composición reactiva de isocianato que comprende un poliol poliéster, agua, una composición de catalizador que comprende uno o más catalizadores de uretano de amina terciaria de fórmula (I) y opcionalmente un retardante a la llama o un poliol de Mannich, o ambos. En un aspecto adicional, las composiciones de espuma de poliuretano comprenden composiciones de espuma rígida

de PU. Las espumas rígidas pulverizadas contienen enlaces de uretano, urea e isocianurato. En la presente invención, "poliuretano" incluye enlaces de uretano, urea y/o isocianurato.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano. El procedimiento combina un poliisocianato y la composición reactiva de isocianato que comprende un poliol poliéster, agua, una composición de catalizador que comprende al menos un catalizador de uretano de amina terciaria de fórmula (I) y opcionalmente un retardante a la llama o un poliol de Mannich, o ambos.

El uso de la composición de catalizador puede reducir la descomposición del poliol poliéster (hidrólisis) permitiendo más estabilidad de almacenamiento. Además, la composición de catalizador puede usarse para preparar espumas pulverizadas de poliuretano con bajo olor y buena cinética de espuma y propiedades físicas.

La capacidad de mejorar la estabilidad de hidrólisis en espumas de bloque de poliuretano de alta elasticidad, y espuma de poliuretano moldeado flexible, así como en espuma rígida pulverizada, es importante.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto de la invención se refiere a composiciones de catalizador de amina terciaria y composiciones reactivas de isocianato para preparar espumas de poliuretano. Las composiciones de catalizador incluyen al menos un compuesto que es una amina terciaria de dialquilo(residuo graso). La inclusión de una o más de estas aminas terciarias sirve para reducir la hidrólisis de los polioles poliéster en las composiciones reactivas de isocianato. Los compuestos de amina terciaria de dialquilo(residuo graso) pueden usarse junto con catalizadores de uretano convencionales en condiciones convencionales de otra manera para preparar espumas de poliuretano. Las espumas se preparan combinando al menos un compuesto de poliisocianato, al menos un compuesto de poliol poliéster, y una composición de catalizador de uretano que comprende al menos una amina terciaria de dialquilo(residuo graso). Normalmente, se incluye un agente de soplado, pero no necesita estar.

Amina terciaria de alquilo graso

Como se usa en este documento, la expresión "amina terciaria de alquilo graso" significa un compuesto o mezcla de compuestos de acuerdo con la fórmula



en la que R1 y R2 son independientemente grupos alquilo C1-C4 y R3 es un residuo graso que está seleccionado entre el grupo de residuos miristoleicos, palmitoleicos, oleicos, linoleicos, linolénicos y ricinoleicos. En otro aspecto, el alquilo graso es C12-C18. Los grupos alquilo C1-C4 incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y t-butilo.

Son adecuadas para su uso en la invención dimetileil amina, dimetil-ricinoleil amina, dietileil amina, dietil-ricinoleil amina, dipropileil amina, dipropil-ricinoleil amina, dibutileil amina y dibutil-ricinoleil amina.

Las aminas terciarias de residuo graso están disponibles en el mercado o pueden prepararse por hidrogenación seguida de alquilación reductora de los nitrilos grasos correspondientes. Los nitrilos grasos se obtienen a partir de los ácidos correspondientes a través de la amidación de sus sales de amonio seguida de la deshidratación de las amidas. La fabricación de las aminas terciarias de residuo graso se conoce bien en la técnica como lo demuestra tanto la bibliografía de la patente como la bibliografía publicada.

Otros Catalizadores de Uretano

Las composiciones de catalizador en las composiciones reactivas de isocianato de la presente invención además de la amina terciaria de residuo graso también pueden comprender cualquiera de los catalizadores de uretano bien conocidos en la técnica, especialmente otros catalizadores de uretano de amina terciaria conocidos.

En un aspecto de la invención que pertenece a preparar espumas de poliuretano, especialmente espumas rígidas pulverizadas, puede usarse cualquier catalizador de gelificación y/o soplado conocido en la técnica en combinación con la amina terciaria de residuo graso. Un catalizador de gelificación es cualquier catalizador de amina terciaria conocido en la técnica de uretano con una selectividad inicial de menos de 0,7. Un catalizador de soplado es cualquier catalizador de amina terciaria conocido en la técnica de uretano con una selectividad inicial de más de 0,7. La selectividad de catalizador se define como la relación de la tasa de soplado (formación de urea) con respecto a la tasa de gelificación (formación de uretano) [J. Cellular Plastics, Vol. 28, 1992, págs. 360-398].

Por lo tanto, la composición de catalizador que comprende la amina terciaria de residuo graso también puede contener uno o más catalizadores de gelificación y/o soplado de amina terciaria. Los catalizadores de gelificación adecuados pueden incluir, por ejemplo, trietilendiamina (TEDA), quinuclidina, pentametildipropilentríamina, dimetilciclohexil amina, tris(dimetilaminopropil)-amina, imidazoles sustituidos, tales como 1,2-dimetilimidazol y 1,8-

diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), N,N-bis(3-dimetilaminopropil) N-isopropanol-amina; N,N-dimetilaminoetil-N'-metil etanolamina; N,N,N'-trimetilaminopropil etanolamina; N,N-dimiletanolamina; N,N-dimetil-N',N'-2-hidroxi(propil)-1,3-propilendiamina; dimetilaminopropilamina; N,N,N'',N''-tetrametildipropilentriamina; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-1,3-propanodiamino, N-dimetilmetilaminopropil-N-metiletanolamina; quinuclidinas sustituidas (documentos U.S. 5.143.944 y U.S. 5.233.039); pirroilidinas sustituidas (documento U.S. 5.512.603); pirrolidinas sustituidas (documento EP 499 863); (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol; metilhidroxietilpiperazina; bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina; compuestos de urea de aminas terciarias, tales como N,N-dimeitlamino-propilurea y N,N'-bis(3-dimetilamino-propil)urea; bis(dimetilamino)-2-propanol; N-(3-aminopropil)imidazol; N-(2-hidroxi-propil)-imidazol; y N-(2-hidroxietil)imidazol.

Los catalizadores de soplado adecuados incluyen, pero sin limitación, bis(dimetilaminoetil)éter, pentametildietilentriamina y composiciones relacionadas (documentos U.S. 5.039.713, U.S. 5.559.161), poliaminas permetiladas superiores, tales como trietilentetramina permetilada (documento U.S. 4.143.003), y poliaminas ramificadas (documento U.S. 3.836.488), 2-[N-(dimetilaminoetoxi)etil]-N-metilamino]etanol y estructuras relacionadas (documento U.S. 4.338.408), poliaminas alcoxiladas (documento U.S. 5.508.314) compuestos de imidazol-boro (documento U.S. 5.539.007) y composiciones de aminopropil-bis(aminoetil)éter (documento U.S. 5.874.483 y U.S. 5.824.711); dimetilaminoetoxietanol; N,N,N'-trimetil-N'-3-amino-propil-bis(aminoetil) éter; y N,N,N'-trimetil-N'-aminopropil-bis(aminoetil) éter.

Pueden usarse catalizadores de trimerización en combinación con la amina terciaria de alquilo graso, especialmente para sistemas de espuma rígida pulverizada, e incluyen cualquiera de dichos catalizadores conocidos en la técnica. Los ejemplos específicos incluyen sales carbonilato o carboxilato de amonio cuaternario de N-hidroxiálquilo, tal como se describen en el documento U.S. 4.582.861. También son útiles las sales carboxilato de metal alcalino. Una sal carboxilato ejemplar es 2-etilhexanoato potásico, también conocido como octoato potásico.

Para sistemas distintos a los sistemas de espuma pulverizada, algo o todo el catalizador de gelificación, soplado y trimerización pueden "bloquearse" con (es decir, una sal formada con) una sal del ácido carboxílico, un fenol, o un fenol sustituido, asumiendo que el catalizador contiene funcionalidad amina con lo que formar una sal para proporcionar un principio retardado de la actividad del catalizador.

Las composiciones de catalizador también pueden incluir otros componentes, por ejemplo catalizadores de metal, tales como compuestos de organoestaño como dilaurato de dibutilestaño, por ejemplo cuando la espuma de poliuretano deseada es un bloque flexible.

La cantidad de amina terciaria de residuo graso en la composición reactiva de isocianato debe ser típicamente de 0,05 a 20 partes por cien partes de poliol sobre una base en peso (ppcp). Más típicamente, la cantidad será de 0,1 a 10 ppcp, y mucho más típicamente de 0,4 a 5 ppcp. Los sistemas de espuma pulverizada requieren una cantidad mayor de la amina terciaria de residuo graso que otros sistemas de espuma, así, el límite superior alto para la amina terciaria de residuo graso.

En cuanto a la composición de catalizador, la amina terciaria de residuo graso puede comprender del 100 al 5% en peso, preferiblemente del 50 al 10% en peso de dicha composición. Una composición de catalizador especialmente deseable comprende pentametildietilentriamina del 10 al 40% en peso, tris(dimetilaminopropil) amina del 20 al 80% en peso, y amina terciaria de residuo graso del 10 al 50% en peso. En otro aspecto, la composición de catalizador comprende pentametildietilentriamina del 15 al 30% en peso, tris(dimetilaminopropil) amina del 35 al 65% en peso, y amina terciaria de residuo graso del 20 al 40% en peso.

Poliisocianato

Los poliuretanos preparados usando las composiciones de catalizador de esta invención pueden prepararse a partir de cualquiera de una amplia diversidad de poliisocianatos conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (PD), diisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI). Especialmente adecuados son el 2,4-TDI y 2,6-TDI individualmente o conjuntamente como sus mezclas disponibles en el mercado. Otras mezclas adecuadas de diisocianatos son las conocidas en el mercado como "MDI en bruto", también conocido como PAPI, que contiene aproximadamente el 60% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. Un ejemplo se comercializa por Dow Chemical Company con el nombre PAPI, y contiene aproximadamente el 60% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos.

También son adecuados "prepolímeros" de estos compuestos de isocianato que comprenden una mezcla parcialmente reaccionada previamente de un poliisocianato y un poliol poliéter o poliéster para convertir uno o más hidroxilos sobre el poliol poliéster en grupos carbamatos sustituidos. Los prepolímeros adecuados obtenidos a partir de polioles poliéter y poliéster se conocen bien en la técnica.

Poliol

La presente invención pertenece al uso de una composición de catalizador que contiene amina terciaria de residuo graso para la preparación de espumas de poliuretano basadas en polioli poliéster. Puede usarse cualquier polioli poliéster conocido en la técnica, incluyendo los producidos cuando se hace reaccionar un ácido o anhídrido dicarboxílico con un exceso de un diol. Los ejemplos no limitantes incluyen ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico que reaccionan con etilenglicol o butanodiol. Sin embargo, los polioli poliéster más comunes se preparan a partir de ácidos ftálicos, isoftálicos y tereftálicos. La esterificación de estos ácidos con iniciadores de polioli, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, polietilenglicoles de diversos pesos moleculares, glicerina, pentanotriol, y similares pueden producir polioli poliéster con diferentes propiedades físicas, pesos moleculares y arquitecturas moleculares, pero todos caracterizados por su deficiente estabilidad hidrolítica. Además, los polioli poliéster útiles en la presente invención pueden producirse haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol, por ejemplo, caprolactona reaccionada con propilenglicol.

El componente de polioli de la composición reactiva de isocianato también puede comprender otros polioli conocidos en la técnica además de los polioli poliéster. Dichos polioli adecuados diferentes conocidos en la técnica para preparar formulaciones de poliuretano catalizadas por las composiciones de catalizador de la invención incluyen los polioli de polialquilen éter. Los polioli de polialquilen éter incluyen polímeros de poli(óxido de alquilen), tales como poli(óxido de etileno) y polímeros y copolímeros de poli(óxido de propileno) que tienen grupos hidroxilo terminales obtenidos a partir de compuestos polihídricos que incluyen dioles y trioles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodiol y similares polioli de bajo peso molecular.

También pueden usarse polioli poliéster de amina en la presente invención. Estos pueden prepararse cuando una amina, tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina, o trietanolamina se hacen reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno.

También se usan polioli de Mannich en formulaciones de espuma pulverizada para aumentar la reactividad del sistema. Los polioli de Mannich se preparan típicamente por condensación de fenol con formaldehído en presencia de aminas que contienen hidroxilo, tales como dietanolamina, etanolamina y similares.

En otro aspecto de la presente invención, puede usarse un solo polioli poliéster de alto peso molecular, o una mezcla de polioli poliéster de alto peso molecular, tales como mezclas de materiales multifuncionales diferentes y/o materiales de peso molecular diferente o composición química diferente.

Además de los polioli base que se han descrito anteriormente, o en su lugar, los materiales comúnmente denominados como "polioli de copolímeros" pueden incluirse en un componente de polioli para su uso de acuerdo con la invención. Los polioli de copolímero pueden usarse en espumas de poliuretano para aumentar la resistencia de la espuma a la deformación, por ejemplo para mejorar las propiedades de carga de la espuma. Dependiendo de los requisitos de carga de la espuma de poliuretano, los polioli de copolímeros pueden comprender del 0 a aproximadamente el 80% en peso del contenido de polioli total. Los ejemplos de polioli de copolímero incluyen, pero sin limitación, polioli de injerto y polioli modificados con poliurea, ambos de los cuales se conocen en la técnica y están disponibles en el mercado.

Agentes de Soplado

La producción de espuma de poliuretano puede facilitarse por la inclusión de un agente de soplado para producir huecos en la matriz de poliuretano durante la polimerización. Puede usarse cualquier agente de soplado conocido en la técnica. Los agentes de soplado adecuados incluyen compuestos con bajos puntos de ebullición que se vaporizan durante la reacción de polimerización exotérmica. Dichos agentes de soplado son generalmente inertes y, por lo tanto, no se descomponen ni reaccionan durante la reacción de polimerización. Los ejemplos de agentes de soplado inerte incluyen, pero sin limitación, dióxido de carbono, clorofluorocarbonos, fluorocarbonos hidrogenados, clorofluorocarbonos hidrogenados, acetona e hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como ciclopentano, isopentano, N-pentano y sus mezclas. Otros agentes de soplado adecuados incluyen compuestos, por ejemplo, agua, que reaccionan con compuestos de isocianato para producir un gas.

Retardantes a la llama

Los retardantes a la llama mucho más comunes usados en las formulaciones de espuma de PU son tris(2-cloropropil)fosfato (TCPP), tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP), dimetilmetilfosfonato (DMMP) y ésteres de dietilenglicol (DEG) y propilenglicol (PG) de anhídrido tetrabromoftálico (ME-TBPA). Estos retardantes a la llama pueden mostrar diversas fases de estabilidad en las composiciones reactivas de isocianato. Ni que decir tiene que también pueden usarse otros retardantes a la llama conocidos.

Otros componentes opcionales

Pueden incluirse una diversidad de ingredientes diferentes en las formulaciones para preparar espumas de acuerdo con la invención. Los ejemplos de componentes opcionales incluyen, pero sin limitación, estabilizadores de celda, tales como silicona, agentes reticulantes, extensores de cadena, pigmentos, cargas y combinaciones de cualquiera de estos. Los extensores de cadena adecuados para su uso incluyen etilenglicol, 1,4-butanodiol y combinaciones de estos.

Producto de contacto

La expresión "producto de contacto" se usa en este documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto conjuntamente en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier duración de tiempo. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse mediante cualquier procedimiento conocido por un experto en la técnica. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción, y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción de uno o más componentes entre sí, no se requiere para los componentes respectivos que reaccionen entre sí.

En los siguientes ejemplos y tablas, los niveles de uso de los componentes distintos de los polioles están en ppcp (partes en peso por cien partes de polioles) a menos que se indique otra cosa. Las formulaciones de poliuretano ejemplares generales que contienen composiciones de catalizador de amina terciaria de alquilo graso de acuerdo con la invención pueden incluir formulaciones, tal como se expone en las Tablas 1-3.

Una formulación de espuma rígida pulverizada general de acuerdo con la invención en la que la composición de catalizador de uretano también incluye un catalizador de trimerización comprende los siguientes componentes en partes en peso (pp):

Tabla 1 - Formulación de Espuma Rígida Pulverizada

Componente	Partes en peso (ppcp)
Poliol poliéster	10-100
Poliol de Mannich	0-90
Poliol poliéter	0-90
Agente de soplado	5-40
Tensioactivo de silicona	0,2-5
Agua	hasta 10
Catalizador de amina	0-20
Catalizador de metal	0-20
Catalizador de trimerización	0,1-10
Catalizador de amina terciaria de alquilo graso	0,05-20
Índice de isocianato (índice NCO)	80-500

Las espumas rígidas pulverizadas se preparan típicamente usando polioles poliéster de aproximadamente 220 a 5000 de peso medio molecular en peso (Pm) y un número de hidroxilos (N° OH) de aproximadamente 20 a 450.

Tabla 2 - Formulación de Espuma Flexible

Componente	Partes en Peso (ppcp)
Polioles Poliéter y Poliéster	20-100
Poliol de Co-Polímero (por ejemplo, poliol de estireno-acrilonitrilo)	0-80
Tensioactivo de Silicona	0,2-2,5
Agente de Soplado	2-4,5
Reticulador (por ejemplo, dietanolamina)	0,5-3
Catalizador	0,1-5
Isocianato (Índice NCO)	Índice 70-115

Tabla 3 - Formulación de Espuma Rígida

Componente	Partes en Peso (ppcp)
Poliol	100
Tensioactivo de Silicona	0,2-4
Agente de Soplado	2-35
Agua	0-5
Catalizador	0,1-5
Isocianato (Índice NCO)	Índice 70-300

Preparación de espumas

Las espumas pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica usando formulaciones de poliuretano típicas a las que se les ha añadido una composición de catalizador de uretano que comprende una o más aminas terciarias de residuo graso.

La cantidad de poliisocianato usado en las formulaciones de poliuretano de acuerdo con la invención no se limita, pero estará típicamente dentro de los intervalos conocidos por los expertos en la técnica. Se proporcionan intervalos ejemplares en las Tablas, indicados por referencia a "Índice NCO" (índice de isocianato). Como se conoce en la técnica, el índice NCO se define como el número de equivalentes de isocianato, dividido por el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100. El índice NCO se representa por la siguiente fórmula.

$$\text{índice NCO} = [\text{NCO}/(\text{OH} + \text{NH})] \times 100$$

En algunas realizaciones de la invención, la composición de catalizador de amina terciaria de residuo graso puede combinarse en un paquete con uno o más polioles poliéster, y opcionalmente con uno o más agentes de soplado y/u otros aditivos comúnmente usados en la formación de poliuretano. Los ejemplos de estos otros componentes opcionales se han enumerado previamente, y no afectan la naturaleza básica de la invención. Dichas mezclas pueden combinarse posteriormente con un isocianato orgánico para formar una espuma de poliuretano, de nuevo opcionalmente en presencia de otros aditivos conocidos en la técnica.

Además de preparar espumas rígidas pulverizadas, la invención también puede usarse para preparar espumas de bloque flexibles y moldeadas y espumas semi-flexibles, tal como se utilizan comúnmente para muchas aplicaciones en la industria automotriz (por ejemplo, paneles de instrumentos y acabados interiores).

Ejemplo

Estudio de Estabilidad de Hidrólisis para Catalizadores de Amina Diferentes

La siguiente composición reactiva de isocianato, o premezcla de lado B, se usó para comparar el impacto que tuvieron diversos catalizadores de uretano sobre la estabilidad de hidrólisis de los polioles poliéster. Las composiciones de premezcla se almacenaron a 120 °C y se recogieron muestras cada siete días para determinar el contenido de ácido. El contenido de ácido se determinó al solubilizar muestras en una mezcla 1:1 de tolueno y etanol. Los valores de número de ácido se determinaron en duplicado mediante titulación usando titulaciones potenciométricas. Se usaron un Metrohm 835 Tritando y un electrodo de pH Metrohm Solvitrode para las titulaciones potenciométricas del número de ácido. El titulante fue hidróxido potásico metanólico 0,1 N usando una bureta de 5 ml.

Composición de la premezcla

Componente	ppcp*
Poliol Poliéster (N° OH = 304)	50
Poliol de Mannich (N° OH = 465)	50
Retardante a la llama (TCPP)	21,5
Tensioactivo (Dabco DC 193)	1,39
Catalizador	Variado
Agua	3,6
*Partes por cien partes de polioli (en peso)	

Se usaron los siguientes componentes:

TCPP - tris(2-cloropropil)fosfato

DMEA - dimetilaminoetanol

PC-5 - pentametildietilentriamina

PC-9 - tris(dimetilaminopropil)amina

B-16 - dimetiloleil amina

PC-30 - mezcla de PC-5 al 20% en peso, PC-9 al 55% en peso, B-16 al 25% en peso

Tabla 4

Días	DMEA 2,78*	DMEA 1,39*	PC-5 1,39*	PC-9 1,39*	B-16 1,39*	PC-30 1,39*
0	0,655	0,638	0,624	0,608	0,608	0,604
7	2,990	2,325	1,517	1,640	1,272	1,537
14	5,592	4,037	2,404	2,615	1,990	2,509
*ppcp						

- 5 La Tabla 4 muestra los valores de los números de ácido de las composiciones preparadas con catalizadores diferentes durante un período de dos semanas. Cuanto más alto es el número de ácido más hidrólisis ha ocurrido en la composición debido a que la acidez se forma por la hidrólisis del poliol poliéter. Después de 24 días, el DMEA, un estándar industrial para preparar espuma pulverizada, mostró el número de ácido más grande y la amina terciaria de residuo de B-16 graso mostró el más bajo indicando la mayor estabilidad de hidrólisis de las composiciones de amina probadas. La composición de PC-30, que comprende dimetiloleil amina B-16 mostró hidrólisis reducida en comparación con el DMEA y también proporcionó buena espumación de cinética de crecimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición reactiva de isocianato que comprende un polioli poliéster, agua y una composición de catalizador de uretano, que comprende una amina de un residuo de dialquilo graso de fórmula (1)



en la que R_1 y R_2 son independientemente grupos alquilo de C_1 a C_4 y R_3 es un residuo graso que está seleccionado entre el grupo de residuos miristoleicos, palmitoleicos, oleicos, linoleicos, linolénicos y ricinoleicos.

2. La composición de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un retardante de fuego.

3. La composición de la reivindicación 2 que comprende adicionalmente un polioli de Mannich.

4. La composición de la reivindicación 3 en la que la composición de catalizador de uretano comprende al menos un catalizador de uretano de amina terciaria distinto.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que la amina del residuo de dialquilo graso es dimetil oleil amina.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición de catalizador de uretano comprende pentametildietilentríamina del 10 al 40% en peso, tris(dimetilaminopropil)amina del 20 al 80% en peso y del 10 al 50% en peso de amina del residuo de dialquilo graso de fórmula



en la que R_1 y R_2 son independientemente grupos alquilo de C_1 a C_4 y R_3 es un residuo graso que está seleccionado entre el grupo de residuos miristoleicos, palmitoleicos, oleicos, linoleicos, linolénicos y ricinoleicos.

7. La composición de la reivindicación 6, en la que la amina de residuo de dialquilo graso de fórmula (1) es dimetil oleil amina.

8. La composición de la reivindicación 3 que comprende uno o más agentes de soplado.

9. Una composición de espuma de poliuretano que comprende el producto de contacto de un poliisocianato y una composición reactiva de isocianato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano, comprendiendo el procedimiento combinar un poliisocianato y una composición reactiva de isocianato de la reivindicación 1.

11. El procedimiento de la reivindicación 10 para preparar una espuma rígida pulverizada basada en polioli poliéster que comprende combinar los siguientes componentes:

Componente	Partes en peso (ppcp)
Polioli poliéster	10-100
Polioli de Mannich	0-90
Polioli poliéster	0-90
Agente de soplado	5-40
Tensioactivo de silicona	0,2-5
Agua	hasta 10
Catalizador de amina	0-20
Catalizador de metal	0-20
Catalizador de trimerización	0,1-10
Catalizador de amina terciaria de alquilo graso	0,05-20
Índice de isocianato (índice NCO)	80-500