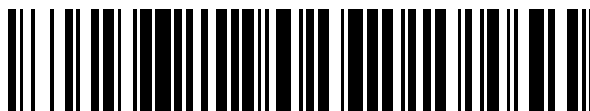


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 429**

51 Int. Cl.:
C08J 9/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09178255 .7**
96 Fecha de presentación: **08.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2196493**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Composición de catalizador para espuma de poliuretano rígida, de baja densidad y soplada en agua**

30 Prioridad:
11.12.2008 US 332845

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2012

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

72 Inventor/es:
**Burdeniuc, Juan Jesus y
Andrew, Gary Dale**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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 2 380 429 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de catalizador para espuma de poliuretano rígida, de baja densidad y soplada en agua

5 **Antecedentes de la invención**

La espuma de poliuretano rígida de pulverización soplada en agua y de baja densidad se usa principalmente en zonas comerciales y residenciales en las que la espuma de poliuretano de pulverización aporta ventajas tales como aislamiento térmico y sonoro así como integridad mecánica. De manera ventajosa, dichas espumas deberían presentar bajas emisiones de amina.

Los métodos convencionales para preparar este tipo de espuma con densidades de aproximadamente 8 Kg/m³ usan catalizadores de amina de soplado tales como bis-(dimetilaminoetil)éter (BDMAEE) o pentametildietilentriamina (PMDETA). Estas aminas se caracterizan por su elevada presión de vapor y fuerte olor a amina. De este modo, puede tener lugar la exposición a amina durante la preparación de la mezcla del sistema, la pulverización y el uso final (ocupación).

Típicamente, los catalizadores de formación de gel son aminas terciarias que se caracterizan porque presentan una selectividad más elevada para catalizar la reacción de uretano hasta la reacción de urea o de soplado. Se espera que estos catalizadores se comporten de forma pobre en sistemas que contienen elevadas concentraciones de agua debido a su incapacidad para activar agua hasta isocianato.

Por ejemplo, el documento de EE.UU. 2004/0162360 describe espumas de poliuretano rígidas y sopladas en agua producidas haciendo reaccionar un polioliol y un poliisocianato en presencia de un catalizador tal como bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina o N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina).

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona un método para preparar una espuma de poliuretano rígida (PUR), de baja densidad, soplada en agua, especialmente espumas de PUR de pulverización rígidas. El método comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, con un índice de isocianato de 70 a 200, en presencia de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75 % de agua y una cantidad eficaz de una composición de catalizador que comprende un agente de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, presentando la espuma una densidad de 6 a 16 Kg/m³.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de catalizador para preparar una espuma de PUR rígida, de baja densidad y soplada en agua, que comprende un catalizador de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, comprendiendo la composición de catalizador de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina.

En otro aspecto, la presente invención describe una composición para preparar una espuma de PUR rígida, de baja densidad, soplada en agua que comprende el producto de contacto de al menos un polioliol y una composición de catalizador que comprende un catalizador de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, comprendiendo la composición de catalizador de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina.

Como ventaja de la invención, el uso de la composición de catalizador puede proporcionar espumas con estructura celular fina, buena estabilidad dimensional y aislamiento térmico.

Definiciones

Se proporcionan las siguientes definiciones con el fin de ayudar a los expertos en la técnica a comprender la descripción detallada de la presente invención.

PUR--	poliuretano.
Índice de isocianato --	cantidad actual de poliisocianato usado dividido entre la cantidad estequiométrica teóricamente requerida de poliisocianato que se necesita para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. También conocido como (Eq NCO/Eq de hidrógeno activo)x100
pphp--	partes en peso por cada cien partes en peso de polioliol
BDMAEE--	bis-(dimetilaminoetil)éter
DMAEMEA--	N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina
BDMAPA--	bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina.

Tiempo de elección-- tiempo en segundos para que la espuma alcance 80 % de su altura máxima.
 Tiempo de aumento-- tiempo en segundos para que la espuma alcance 98 % de su altura máxima.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un método para preparar espuma de poliuretano rígida (PUR), de baja densidad, soplada en agua. El método comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un poliol, con un índice de isocianato de 70 a 200, en presencia de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75 % de agua y una cantidad eficaz de una composición de catalizador que comprende un agente de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, presentando la espuma una densidad de 6 a 16 Kg/m³.

También, en otro aspecto la presente invención va destinada a una composición de catalizador que comprende de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, o de 60 a 90 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 10 a 40 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina o de 70 a 85 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 15 a 30 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, o de manera especial 85 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y 15 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina. Se puede usar esta composición de catalizador en una cantidad de 5 a 60 pphp para producir espumas de PUR rígidas, de baja densidad y sopladas en agua. Además, la presente invención también va destinada a composiciones que comprenden el producto de contacto de al menos un poliol y dicha composición de catalizador, así como también composiciones que comprenden el producto de contacto de al menos un poliisocianato, al menos un poliol y dicha composición de catalizador. Se pueden usar estas composiciones junto con componentes adicionales para producir espumas de PUR rígidas, de baja densidad y sopladas en agua.

Tal y como se usan en la práctica, típicamente los sistemas de catalizador para espumas de PUR incluyen disoluciones en, por ejemplo, un diluyente tal como etilenglicol. Cuando se discute una cantidad en peso, o en moles, de la composición de catalizador de la presente invención, la cantidad excluye el efecto del diluyente, a menos que se especifique lo contrario. A modo de ejemplo, si se usan 10 gramos de una disolución de catalizador de 50 % en etilenglicol en una aplicación concreta, la cantidad de catalizador sería igual a 5 gramos. Además, se usarían 5 gramos del componente de catalizador para el cálculo de cualesquiera proporciones de este componente en relación con, por ejemplo, la cantidad de poliol.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos de la presente invención. Estos incluyen, pero no se encuentran limitados a, un intervalo de densidad de espuma; un intervalo de índice de isocianato; y un intervalo de pphp para la composición agente de soplado que contiene agua, tensioactivo, retardador de llama y composición de catalizador que comprende bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y N,N-dimetilamino-etil-N'-metil-etanolamina. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar de forma individual cada posible número que dicho intervalo pueda englobar de forma razonable, así como también cualesquiera sub-intervalos y combinaciones de sub-intervalos englobados en el mismo.

Por ejemplo, un ejemplo representativo está orientado a las partes en peso de la composición de catalizador por cada cien partes en peso del poliol en la formulación de espuma. Las partes en peso por cada cien partes en peso de poliol se denominan pphp. Además, por medio de la discusión de que la composición de catalizador se encuentra presente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 pphp, por ejemplo, los solicitantes pretenden citar que pphp se puede escoger entre aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 8, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14, aproximadamente 15, aproximadamente 16, aproximadamente 17, aproximadamente 18, aproximadamente 19, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50 o aproximadamente 60, así como también cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo de 10 a 55), y también incluye cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo de 10 a 50 y de 15 a 55).

Los solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir cualesquiera miembros individuales de cualquiera de dichos grupos, incluyendo cualesquiera sub-intervalos o combinaciones de sub-intervalos dentro del grupo, que se pueden reivindicar de acuerdo con un intervalo o de forma similar, si por cualquier motivo los solicitantes deciden reivindicar menos que la medida completa de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia que los solicitantes puedan desconocer en el momento de la expedición de la solicitud.

Como resulta bien conocido en la técnica, se puede moderar la reactividad de la composición de catalizador por medio de la adición de ácidos carboxílicos para formar sales de carboxilato de la composición de catalizador de la presente invención.

Aunque no es un requisito de la presente invención, la composición de catalizador puede comprender además otros materiales de catalizadores de uretano o sus sales de carboxilato como se conoce bien en la técnica de PUR.

La expresión "producto de contacto" se usa en el presente documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto unos con otros de cualquier forma, manera y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, se pueden poner en contacto los componentes por medio de mezcla u homogeneización. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede tener lugar en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las formulaciones de espuma descritas en el presente documento.

POLIISOCIANATOS

Los poliisocianatos que son útiles en el proceso de formación de espuma de PUR incluyen, pero no se encuentran limitados a, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno (TDI), isómeros de diisocianato de difenil metano (MDI), diisocianato de 1,5-naftaleno y MDI hidratado. Por ejemplo, se pueden emplear de forma sencilla 2,4-TDI, 2,6-TDI y sus mezclas en la presente invención. Otras mezclas apropiadas de diisocianatos incluyen, pero no se encuentran limitadas a, las conocidas en la técnica como MDI bruto, o PAPI, que contienen diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores análogos e isoméricos. En otro aspecto de la presente invención, los prepolímeros de poliisocianatos que comprenden una mezcla de poliisocianatos sometida parcialmente a pre-reacción y poliéter o polioli de poliésteres resultan apropiados. En otro aspecto, el poliisocianato comprende MDI, o consiste esencialmente en MDI o mezclas de MDIs.

El sistema de catalizador y el método de producción de espuma de PUR de la presente invención resultan útiles, por ejemplo, en la formación de productos de espuma para aplicaciones rígidas y de retardadores de llama, que normalmente requieren un elevado índice de isocianato. Como se ha definido previamente, el índice de isocianato, o índice de NCO, es la cantidad actual de poliisocianato usada dividida entre la cantidad estequiométrica teóricamente requerida de poliisocianato que se necesita para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. Para los fines de la presente invención, el índice de isocianato viene representado por la ecuación: Índice de isocianato = (Eq NCO/Eq de hidrógeno activo) x 100, en la que Eq NCO es el número de grupos funcionales de NCO del poliisocianato, y Eq del hidrógeno activo es el número de átomos de hidrógeno activo equivalentes.

Los productos de espuma de PUR que se producen con un Índice de isocianato de 70 a 200 se encuentran dentro del alcance de la presente invención. De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, el Índice de isocianato es de 80 a 180, de 90 a 150, de 100 a 150 o de 110 a 140.

POLIOLES

Los compuestos que contienen hidrógeno activo para su uso en los siguientes poliisocianatos para la formación de las espumas de poliuretano de la presente invención pueden ser cualesquiera compuestos orgánicos que presenten al menos dos grupos hidroxilo tales como, por ejemplo, polioles. Típicamente, los polioles que se usan en los procesos de formación de espuma de PUR incluyen éter de polialquileno y de polioles de poliéster. El polioli de éter de polialquileno incluye los polímeros de poli(óxido de alquileno) tal como poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) y copolímeros con grupos hidroxilo terminales procedentes de compuestos polihídricos, incluyendo dioles y trioles. Estos incluyen, pero no se encuentran limitados a, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, ciclohexano diol y azúcares tales como sacarosa y polioles de bajo peso molecular similares.

Se pueden usar polioles de poliéter de amina en la presente invención. Estos se pueden preparar cuando se hace reaccionar una amina tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina o trietanolamina con óxido de etileno u óxido de propileno.

En otro aspecto de la presente invención, se puede usar un polioli de poliéter de alto peso molecular sencillo o una mezcla de polioles de poliéter de alto peso molecular, tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o materiales de peso molecular diferente o de composición química diferente.

En otro aspecto de la presente invención, se pueden usar polioles de poliéster, que incluyen los producidos cuando se hace reaccionar un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol. Ejemplos no limitantes incluyen ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico que reacciona con etilenglicol o butanodiol. Se pueden producir polioles útiles en la presente invención haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol, por ejemplo, caprolactona que se hace reaccionar con propilenglicol. En otro aspecto, los compuestos que contienen hidrógeno activo tales como polioles de poliéster y polioles de poliéter y sus combinaciones también resultan útiles en la presente invención.

AGENTES DE SOPLADO

En los diferentes aspectos de la invención, la composición de agente de soplado comprende al menos 75 % de agua, al menos 80 % de agua, al menos 85 % de agua, al menos 90 % de agua o al menos 95 % de agua. En la realización deseada de varios aspectos de la invención, la composición de agente de soplado comprende aproximadamente 100 % de agua.

No obstante, se pueden usar otros agentes de soplado en combinación con agua en el proceso de formación de la espuma de PUR e incluye, pero sin limitarse a, cloruro de metileno, acetona, clorofluorocarbonos (CFCs), hidrofluorocarbonos (HFCs), hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) e hidrocarburos. Ejemplos no limitantes de HFCs incluyen HFC-245fa, HFC-134a y HFC-365. Ejemplos ilustrativos de HCFCs incluyen HCFC-141b, HCFC-22 y HCFC-123. Hidrocarburos ejemplares incluyen n-pentano, isopentano, ciclopentano y similares o cualquiera de sus combinaciones.

La cantidad de composición de agente de soplado usada puede variar en base, por ejemplo, al uso pretendido y a la aplicación del producto de espuma y a la tenacidad deseada de la espuma y la densidad. En la formulación de espuma y en el método de preparación de la espuma PUR rígida de la presente invención, la composición de agente de soplado que contiene agua se encuentra presente en cantidades de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 partes en peso por cada cien partes en peso de poliol (pphp), de aproximadamente 12 a aproximadamente 60 pphp, de aproximadamente 14 a aproximadamente 40 pphp, o de aproximadamente 16 a aproximadamente 25 pphp.

CATALIZADOR DE URETANO

Los catalizadores de uretano aceleran la reacción para formar los poliuretanos, y se pueden usar como componente adicional del sistema de catalizador de la presente invención para producir espuma PUR. Los catalizadores de uretano apropiados para su uso en el presente documento son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero sin limitarse a, catalizadores de sales de metal, tales como compuestos de organoestaño y compuestos de amina, tales como trietilendiamina (TEDA), N-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, N-etilmorfolina, trietilamina, N,N'-dimetilpiperazina, 1,3,5-tris-(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, N-metildiciclohexilamina, pentametildipropil triamina, N-metil-N'-(2-dietilamino)-etil-piperazina, tributilamina, pentametildietil triamina, hexametiltrietil tetraamina, heptametiltetraetil pentamina, dimetilaminociclohexilamina, pentametildipropil triamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, bis(dimetilaminoetil)éter, tris(3-dimetilamino)propilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno, bis(N,N-dimetilaminopropil)-N'-metil amina y sus derivados ácidos en forma de bloques, así como también cualquiera de sus mezclas.

ADITIVOS VARIADOS

Dependiendo de los requisitos durante la fabricación de la espuma o de la aplicación de uso final del producto de espuma, se pueden emplear varios aditivos en la formulación de espuma de PUR para conseguir las propiedades deseadas. Estos incluyen, pero sin limitarse a, estabilizadores de células, retardadores de llama, extensores de cadena, resinas epoxi, resinas acrílicas, cargas, pigmentos o cualquiera de sus combinaciones. Se entiende que se pueden incluir otras mezclas o materiales que resultan conocidos en la técnica en las formulaciones de espuma y se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

FORMULACIÓN DE ESPUMA DE POLIURETANO Y PROCESO

La presente invención proporciona un método para preparar una espuma de PUR que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un poliol, en presencia de agua como agente de soplado y una cantidad eficaz de una composición de catalizador que comprende un catalizador de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilamino-etil-N'-metil-etanolamina. De acuerdo con el método de la presente invención, se pueden producir espumas de PUR que presentan una densidad de 6 Kg/m³ a 16 Kg/m³ o de 8 Kg/m³ a 14 Kg/m³, especialmente de aproximadamente 8 Kg/m³.

El proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de forma sencilla por medio de métodos convencionales para preparar espumas de poliuretano de pulverización rígidas.

La formulación de PUR que comprende un poliol tal como un poliol de poliéter, agua, estabilizadores de células tales como tensioactivos de silicio, emulsionantes, retardadores de llama y de manera opcional agentes de apertura de célula se combina con la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención. Se produce la espuma de poliuretano de pulverización poniendo en contacto esta mezcla con poliisocianato usando una pistola de pulverización de espuma de poliuretano que permite la mezcla por impacto como es bien conocido en la técnica.

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar espuma de PUR rígida que comprende

(a) formar una premezcla que comprende:

- (i) al menos un poliol;
- (ii) de 10 a 80 pphp de agua;
- (iii) de 0,5 a 10 pphp de tensioactivo de silicio;
- (iv) de 0 a 50 pphp de retardador de llama;
- (v) de 0 a 60 pphp de catalizador de uretano; y
- (vi) de 5 a aproximadamente 60 pphp de una composición de catalizador que comprende un catalizador de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilamino-propil)amina y un catalizador de

soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina; y

(b) poner en contacto la premezcla con al menos un poliisocianato con un índice de isocianato de aproximadamente 70 a aproximadamente 200.

Ejemplos

Se usa la formulación de la Tabla A para preparar las espumas de los siguientes Ejemplos 1-3.

Tabla A

Componentes	PPHP
Poliol de poliéter	100
Emulsionante	32
Retardador de llama	77
Tensioactivo	3,4
Agente de apertura de célula	0,15
Composición de catalizador	varió
Agua	60
INDICE NCO (DMI)	120

Se mezclaron los componentes anteriores y se dejaron enfriar hasta aproximadamente 5 °C antes de mezclar con la correspondiente cantidad de poliisocianato. Se mezclaron aproximadamente 25 g de la premezcla anterior con 25 g de poliisocianato (MDI) en un agitador mecánico en un recipiente de plástico de dos litros. Se midieron el tiempo de comienzo, la tasa de enjuagado, la altura de la espuma y la velocidad de formación de espuma usando un detector de sonar colocado justo encima del recipiente de mezcla y se midió durante varios minutos. Las tablas siguientes proporcionan los datos cinéticos de la espuma para los ensayos.

Ejemplo 1

La espuma preparada con N,N-dimetilaminoetil-N'-metil etanolamina (DMAEMEA) requirió 4,6 pphp (34,5 mmol) para alcanzar el perfil de aumento de bis-(dimetilaminoetil) éter (BDMAEE) (13,5 mmol) que es el estándar de industria actual. De este modo, BDMAEE es un catalizador 2,5 veces más eficaz que DMAEMEA, lo que hace que su actividad en formulaciones de alto contenido de agua sea comparable a 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]-etanol (Catalizador 1). Aunque el catalizador 1 se acepta comúnmente como catalizador de soplado más eficaz en muchas formulaciones de poliuretano convencionales, cuando se usan concentraciones de agua elevadas, la eficacia de DMAEMEA resulta comparable a la del Catalizador 1. Desafortunadamente, la espuma producida con DMAEMEA se caracterizó por presentar una pobre estabilidad dimensional, es decir, contracción de la espuma cuando se enfrió hasta temperatura ambiente o por debajo de temperatura ambiente; no obstante, se caracterizó por una estructura celular más fina que los estándares comerciales basados en BDMAEE. Esta propiedad constituye una ventaja cuando se precisan mejoras de aislamiento térmico. La Tabla 1 presenta los datos cinéticos de la espuma para los ensayos.

Tabla 1

Parámetro	BDMAEE	Catalizador 1	DMAEMEA
Tiempo de elección (s)	15,6	13	13
Tiempo de aumento (s)	18,4	16	16
Altura máxima (mm)	274	267	298
Altura final (mm)	273	266	295

Ejemplo 2

En este ejemplo, se comparó el Catalizador 2 de Estándar de Industria que comprendía una mezcla de BDMAEE y dimetilaminoetoxietanol (mezcla de 70/30 en peso) con bis-(dimetilaminopropil)amina (BDMAPA) y DMAEMEA.

Se usaron BDMAPA y DMAEMEA así como también el Catalizador Estándar 2 en cantidades iguales (24,2 pphp) y se comparó la contracción y la estabilidad dimensional. BDMAPA produjo una espuma con una altura ligeramente más baja que el Catalizador Estándar 2. Por otra parte, DMAEMEA fue capaz de producir espuma con una altura de espuma considerablemente más grande que el control. La espuma producida con BDMAPA se caracterizó por una estructura celular más fina, estabilidad dimensional más elevada, tanto a temperatura ambiente como a temperatura

baja, que el Catalizador 2 de Estándar de Industria. Este fue un resultado muy sorprendente debido a que BDMAPA es un catalizador de formación de gel reactivo de isocianato, que se espera que sea altamente eficaz en este tipo de sistema de espuma de baja densidad/elevado contenido en agua. Además, el Catalizador 2 de Estándar de Industria se caracterizó por la presencia de ampollas, "orificios de tornillo" y células bastas, próximos a la superficie que estuvieron ausentes cuando se usó BDMAPA. Se obtuvo un resultado similar con DMAEMEA que dio lugar a una espuma con una estructura celular fina pero con una estabilidad dimensional más pobre. No obstante, DMAEMEA constituyó un catalizador de soplado más eficaz que el Catalizador Estándar 2 como quedó evidenciado por la mayor altura de espuma. La Tabla 2 presenta los datos cinéticos de la espuma para los ensayos.

Tabla 2

Parámetro	Catalizador estándar 2	BDMAPA	DMAEMEA
Tiempo de elección (s)	7	9	9
Tiempo de aumento (s)	8	10	10
Altura máxima (mm)	224	210	250
Altura final (mm)	220	205	246

Ejemplo 3

El uso de una combinación de BDMAPA con DMAEMEA fue importante con el fin de conseguir una altura de espuma mayor sin sacrificar estabilidad dimensional lo que contribuye a la contracción de la espuma. No obstante, cabía esperar que si se mezcla con BDMAPA, la altura de espuma aumentaría pero la estabilidad dimensional podría verse comprometida. Con el fin de encontrar el encaje cinético con el Catalizador 2 de Estándar de Industria, se combinó BDMAPA con DMAEMEA en una proporción de 3/1 (75 % en peso de BDMAPA y 25 % en peso de BDMAEE). La Tabla 3 muestra que la combinación de BDMAPA/DMAEMEA fue, dentro del error experimental, equivalente al Catalizador 2 de Estándar de Industria.

Tabla 3

Parámetro	Catalizador Estándar 2	BDMAPA/BDMAEE (3/1)
Tiempo de elección (s)	7	8
Tiempo de aumento (s)	8	9
Altura máxima (mm)	224	223
Altura final (mm)	220	220

De este modo, se midió la estabilidad dimensional sobre el material pulverizado sobre las superficies de madera y se midió la contracción de la espuma una vez que el material pulverizado alcanzó temperatura ambiente. Se midió el % de pérdida de altura sobre el material pulverizado y los datos se muestran en la Tabla 4. También se midieron los componentes individuales para comparar los resultados. Como puede verse, DMAEMEA proporcionó la contracción más elevada y la estabilidad dimensional más pobre. Por otra parte, BDMAPA proporcionó la mejor estabilidad dimensional con la contracción más pequeña. Resultó sorprendente que la estabilidad dimensional no se vio comprometida cuando se mezcló BDMAPA con DMAEMEA con una proporción de 3/1.

Tabla 4

Composición de catalizador	Contracción (mm)
BDMAPA	1,59
DMAEMEA	12,7
CATALIZADOR ESTÁNDAR 2	6,35
BDMAPA (75 %) / DMAEMEA (25 %)	1,59

El catalizador de DMAEMEA de amina terciaria de soplado menos eficaz fue capaz de producir una espuma a niveles de uso razonables pero el producto final se caracterizó por una pobre estabilidad dimensional y una contracción excesiva en comparación con la espuma estándar producida usando BDMAEE. La situación resultó incluso más severa cuando se midió la estabilidad dimensional a temperaturas más bajas. No obstante, de manera sorprendente DABCO-T fue un catalizador de soplado eficaz como quedó evidenciado por la altura de espuma obtenida cuando se comparó con estándares basados en BDMAEE en los experimentos de la tasa de aumento.

Normalmente, los catalizadores de formación de gel se consideran ineficaces en las formulaciones de alto contenido en agua ya que no resultan particularmente apropiados para la activación de agua y la promoción de la reacción de soplado. Además, se espera que los catalizadores de formación de gel que presentan grupos reactivos de isocianato sean más ineficaces ya que pueden quedar inmovilizados en la cadena polimérica en crecimiento tras la reacción con isocianato. De este modo, resultó sorprendente encontrar que BDMAPA fue capaz de producir espuma que presentaba una tasa similar de perfil de aumento que el estándar de la industria cuando se emplearon niveles de uso comparables y moles de amina. Además, la espuma producida con BDMAPA se caracterizó por presentar una

estructura celular mucho más fina que los estándares de la industria, lo que significa que las células de espuma fueron más pequeñas y más uniformes con una distribución de tamaño de célula más estrecha. Además, la espuma preparada con BDMAPA se caracterizó por una buena estabilidad dimensional a temperatura ambiente y por debajo de temperatura ambiente. DMAPA también se pudo usar en combinación con DMAEMEA para dar lugar a una buena estabilidad dimensional, una estructura celular más fina, superficies más uniformes y un mejor aislamiento térmico que los estándares de industria basados en BDMAEE.

La invención también se refiere a las siguientes cuestiones numeradas:

- 10 1. Un método para preparar una espuma de poliuretano rígida, de baja densidad, soplada en agua que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, con un índice de isocianato de 70 a 200, en presencia de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75 % en peso de agua y una cantidad eficaz de una composición de catalizador que comprende un catalizador de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, presentando la espuma una densidad de 6 a 16 Kg/m³.
- 15 2. El método del punto 1, en el que la composición de catalizador se encuentra presente en una cantidad de 5 a 60 partes en peso por cada cien partes en peso de polioliol .
- 20 3. El método del punto 1, en el que la composición de catalizador se encuentra presente en una cantidad de 10 a 55 partes en peso, por cada cien partes en peso de polioliol.
4. El método del punto 1, en el que:
 - 25 (a) al menos un polioliol, la composición de agente de soplado y la composición de catalizador se ponen en contacto para formar una premezcla; y
 - (b) la premezcla se pone en contacto con el al menos un poliisocianato.
- 30 5. El método del punto 4, en el que la etapa (a) además comprende al menos un catalizador de uretano.
6. El método del punto 1, en el que la composición de catalizador comprende de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina.
- 35 7. El método del punto 1, en el que la composición de catalizador comprende de 60 a 90 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 10 a 40 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina.
8. El método del punto 1 en el que la densidad de la espuma es de 8 a 14 Kg/m³.
9. El método del punto 1, en el que la densidad de la espuma es de 8 a 14 Kg/m³.
- 40 10. El método del punto 1, en el que el índice de isocianato es de 80 a 180.
11. El método del punto 1 en el que la composición de agente de soplado se encuentra presente de 10 a 80 pphp.
- 45 12. El método del punto 1, en el que la composición de agente de soplado se encuentra presente de 12 a 60 pphp.
13. El método del punto 1, en el que el agente de soplado comprende al menos 80 % en peso de agua.
- 50 14. El método del punto 1 que comprende
 - a) formar una premezcla que comprende:
 - 55 (i) al menos un polioliol;
 - (ii) de 10 a 80 pphp de agua;
 - (iii) de 0,5 a 10 pphp de tensioactivo de silicio;
 - (iv) de 0 a 50 pphp de retardador de llama;
 - (v) de 0 a 60 pphp de catalizador de uretano; y
 - 60 (vi) de 5 a 60 pphp de la composición de catalizador; y
 - (b) poner en contacto la premezcla con al menos un poliisocianato con un índice de isocianato de 70 a 200.

15. Una composición que comprende el producto de contacto de:

- 5 (a) al menos un poliol, y
 (b) una composición de catalizador que comprende de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N, N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina.

16. La composición del punto 15, que además comprende al menos un catalizador de uretano.

- 10 17. La composición del punto 15, que además comprende al menos un aditivo que se escoge entre al menos un estabilizador de células, al menos un retardador de llama, al menos un extensor de cadena, al menos un resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos una carga, al menos un pigmento o cualquiera de sus combinaciones.

- 15 18. La composición del punto 17, en la que al menos un poliol es al menos un poliol de poliéter, al menos un poliol de poliéster o cualquiera de sus combinaciones.

19. La composición del punto 18, en la que la composición de catalizador comprende de 60 a 90 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 10 a 40 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina.

- 20 20. El método del punto 1, en el que la composición de catalizador comprende 85 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y 15 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una espuma de poliuretano rígida, de baja densidad, soplada en agua que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, con un índice de isocianato de 70 a 200, en presencia de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75 % en peso de agua y una cantidad eficaz de una composición de catalizador que comprende un catalizador de formación de gel que es bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y un catalizador de soplado que es N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina, presentando la espuma una densidad de 6 a 16 Kg/m³.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de catalizador se encuentra presente en una cantidad de 5 a 60 partes en peso por cada cien partes en peso de polioliol, y/o en el que preferentemente la composición de catalizador se encuentra presente en una cantidad de 10 a 55 partes en peso por cada cien partes en peso de polioliol.
3. El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que:
 - (a) al menos un polioliol, la composición de agente de soplado y la composición de catalizador se ponen en contacto para formar una premezcla; y
 - (b) la premezcla se pone en contacto con el al menos un poliisocianato.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa (a) además comprende al menos un catalizador de uretano.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de catalizador comprende de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina y/o en el que preferentemente la composición de catalizador comprende de 60 a 90 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 10 a 40 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina y/o en el que preferentemente la composición de catalizador comprende 85 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y 15 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina.
6. El método de cualquiera de las reivindicación 1 a 5, en el que la densidad de la espuma es de 8 a 14 Kg/m³, y/o en el que preferentemente la densidad de la espuma es de 8 Kg/m³.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el índice de isocianato es de 80 a 180.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de agente de soplado se encuentra presente en 10 a 80 pphp y/o en el que preferentemente la composición de agente de soplado se encuentra presente en 12 a 60 pphp.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente de soplado comprende al menos 80 % de agua.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende
 - a) formar una premezcla que comprende:
 - (i) al menos un polioliol;
 - (ii) de 10 a 80 pphp de agua;
 - (iii) de 0,5 a 10 pphp de tensioactivo de silicio;
 - (iv) de 0 a 50 pphp de retardador de llama;
 - (v) de 0 a 60 pphp de catalizador de uretano; y
 - (vi) de 5 a 60 pphp de la composición de catalizador; y
 - (b) poner en contacto la premezcla con al menos un poliisocianato con un índice de isocianato de 70 a 200.
11. Una composición que comprende el producto de contacto de:
 - (a) al menos un polioliol, y
 - (b) una composición de catalizador que comprende de 50 a 95 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 5 a 50 % en peso de N, N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina.
12. La composición de la reivindicación 11, que además comprende al menos un catalizador de uretano.
13. La composición de la reivindicación 11 ó 12, que además comprende al menos un aditivo que se escoge entre al menos un estabilizador de células, al menos un retardador de llama, al menos un extensor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos una carga, al menos un pigmento o cualquiera de sus

combinaciones.

5

14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que al menos un poliol es al menos un poliol de poliéter, al menos un poliol de poliéster o cualquiera de sus combinaciones.

15. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la composición de catalizador comprende de 60 a 90 % en peso de bis-(N,N-dimetilaminopropil)amina y de 10 a 40 % en peso de N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-etanolamina.