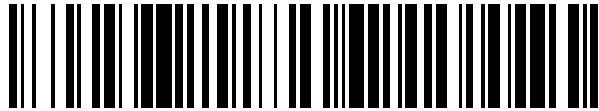


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 593**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2008 E 08838493 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2197935**

54 Título: **Estabilización de premezclas de polioli con espumas de poliuretano que contienen agentes de soplado olefínicos halogenados**

30 Prioridad:

12.10.2007 US 979427 P
30.09.2008 US 241534

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2013

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962, US

72 Inventor/es:

WILLIAMS, DAVID J. y
VANDERPUY, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 435 593 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

Estabilización de premezclas de polioliol con espumas de poliuretano que contienen agentes de soplado olefinicos halogenados.

REMISIÓN A UNA SOLICITUD AFÍN

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional también en tramitación, número de serie 60/979427, presentada el 12 de octubre de 2007.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

- 10 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano y poliisocianurato y métodos para la preparación de las mismas. Más particularmente, la invención se refiere a espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato y métodos para su preparación, espumas que se caracterizan por una estructura fina de celdillas uniformes y poco o ningún colapso de la espuma. Las espumas se producen con un poliisocianato orgánico y una composición de premezcla de polioliol que comprende una combinación de un agente de soplado, que es preferiblemente una hidrohaloolefina, un polioliol, un agente tensioactivo de silicona, y un catalizador, catalizador que es un aducto de una amina y un ácido orgánico.

Descripción de la Técnica Afín

- 20 La clase de espumas conocidas como espumas rígidas de poliuretano o poliisocianato de baja densidad tiene utilidad en una gran diversidad de aplicaciones de aislamiento que incluyen sistemas de techado, paneles de construcción, aislamiento de cubiertas de edificios, frigoríficos y congeladores. Un factor crítico en la aceptación comercial a gran escala de las espumas rígidas de poliuretano ha sido su capacidad para proporcionar un balance de propiedades satisfactorio. Es sabido que las espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato proporcionan un aislamiento térmico extraordinario, propiedades excelentes de resistencia al fuego, y propiedades estructurales superiores con densidades relativamente bajas. La industria de las espumas ha utilizado históricamente agentes de soplado de fluorocarbonos líquidos debido a su facilidad de utilización en condiciones de proceso. Los fluorocarbonos actúan no sólo como agentes de soplado en virtud de su volatilidad, sino que también se encapsulan o se incorporan en la estructura de celdillas cerradas de la espuma rígida y son el contribuyente principal a las propiedades de baja conductividad térmica de las espumas rígidas de uretano. El uso de un fluorocarbono como el agente comercial preferido de expansión o soplado en aplicaciones de espumas aislantes está basado en parte en el factor k resultante asociado con la espuma producida. El factor k se define como la tasa de transmisión de energía calorífica por conducción a través de un pie cuadrado de un material homogéneo de una pulgada de espesor en una hora donde existe una diferencia de un grado Fahrenheit perpendicularmente a través de las dos superficies del material. Dado que la utilidad de las espumas de tipo poliuretano de celdillas cerradas está basada, en parte, en sus propiedades de aislamiento térmico, sería ventajoso identificar materiales que produzcan espumas del factor k más bajo.

- 35 Es conocida en la técnica la producción de espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato por reacción de un poliisocianato con un polioliol en presencia de un agente de soplado, un catalizador, un agente tensioactivo y opcionalmente otros ingredientes. Los agentes de soplado incluyen hidrocarburos, fluorocarbonos, clorocarbonos, fluoroclorocarbonos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas, o materiales generadores de CO₂. El calor se genera cuando el poliisocianato reacciona con el polioliol, y volatiliza el agente de soplado contenido en la mixtura líquida, formando con ello burbujas en su seno. A medida que procede la reacción de polimerización, la mixtura líquida se convierte en un sólido alveolar, que atrapa el agente de soplado en las celdillas de la espuma. Si no se utiliza un agente tensioactivo en la composición de la espuma, las burbujas pasan simplemente a través de la mixtura líquida sin formar una espuma o formando una espuma con celdillas grandes irregulares que la hacen inservible. Los agentes de soplado preferidos tienen potencial de calentamiento global bajo. Entre éstos se encuentran las hidrohaloolefinas que incluyen hidrohaloolefinas (HFOs) de las cuales el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) presenta interés particular y las hidroc fluorocloroolefinas (HFCOs) de las cuales presenta interés particular 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd). Procesos para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se dan a conocer en las Patentes U.S. 7.230.146 y 7.189.884. Procesos para la fabricación de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se dan a conocer en las Patentes U.S. 6.844.475 y 6.403.847.

- 50 US 2007/100009 da a conocer una composición de espuma de poliuretano que comprende un polioliol, un agente tensioactivo de silicona, un catalizador y un agente de soplado de hidrohaloolefina. Sin embargo, el catalizador no es un aducto de una amina y un ácido orgánico.

- 55 US 2003/144372 da a conocer una composición de espuma de poliuretano que comprende un polioliol, un agente tensioactivo de silicona, un catalizador y un agente de soplado, en donde el catalizador es un aducto de una amina y un ácido orgánico. Sin embargo, el agente de soplado no es una hidrohaloolefina.

En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes de las espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones pre-mezcladas. Muy típicamente, la formulación de la espuma está pre-mezclada en dos componentes. El poliisocianato y el isocianato opcional constituyen el primer componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "A". Un poliol o mezcla de polioles, agente tensioactivo, catalizador, agente de soplado, y otros componentes reactivos y no reactivos con el isocianato constituyen el segundo componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "B". De acuerdo con ello, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente uniendo los componentes parciales A y B por mezcla manual para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezclado mecánica para formar bloques, planchas, laminados, paneles de vertido in situ y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas inestables, y análogas. Opcionalmente, otros ingredientes tales como retardantes del fuego, colorantes, agentes de soplado auxiliares, y otros polioles pueden añadirse al cabezal de mezclado o sitio de reacción. Muy convenientemente, sin embargo, todos ellos se incorporan en un solo componente B.

Un inconveniente de los sistemas de dos componentes, especialmente aquellos que utilizan ciertas hidrohaloolefinas, con inclusión de HFO-1234ze y HFCO-1233zd es la vida útil de la composición de la parte B. Normalmente, cuando se produce una espuma por unión de los componentes parciales A y B, se obtiene una espuma satisfactoria. No obstante, si la composición de la premezcla de poliol se envejece, antes del tratamiento con el poliisocianato, las espumas son de calidad inferior y pueden incluso colapsarse durante la formación de la espuma.

Se ha encontrado ahora que el origen del problema es la reacción de ciertos catalizadores amínicos con ciertas hidrohaloolefinas que incluyen HFO-1234ze y HFCO-1233zd, dando como resultado la descomposición parcial del agente de soplado. Se ha encontrado que, subsiguientemente a la descomposición del agente de soplado, el peso molecular de los agentes tensioactivos polímeros de silicona, si están presentes, se ve alterado desfavorablemente, conduciendo a una estructura deficiente de la espuma.

Si bien es posible resolver el problema por separación del agente de soplado, el agente tensioactivo, y el catalizador, por ejemplo por adición del agente de soplado, el catalizador amínico, o el agente tensioactivo al poliisocianato (componente "A") o por introducción del agente de soplado, el catalizador amínico, o el agente tensioactivo utilizando una corriente separada del componente "A" o "B", una solución preferida es una que no requiere reformulación o un cambio en la manera en que se fabrican las espumas. Se ha encontrado ahora que un catalizador que es un aducto de una amina y un ácido orgánico tiene menor reactividad frente a ciertos agentes de soplado, tales como las hidrohaloolefinas que incluyen trans-HFO-1234ze y HFCO-1233zd, de tal modo que pueden producirse espumas de buena calidad aun cuando la mezcla de poliol se haya envejecido.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención proporciona una composición de premezcla de poliol que comprende una combinación de un agente de soplado, un poliol, un agente tensioactivo de silicona, y un catalizador, catalizador que es un aducto de una amina y un ácido orgánico, en donde el agente de soplado comprende una hidrohaloolefina, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarbono, clorocarbono, fluoroclorocarbono, hidrocarburo halogenado, material generador de CO₂, o combinaciones de los mismos.

La invención proporciona también un método de preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con la composición de la premezcla de poliol.

El componente del agente de soplado comprende una hidrohaloolefina, comprendiendo preferiblemente al menos una de trans-HFO-1234ze y HFCO-1233zd, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarbono, clorocarbono, fluoroclorocarbono, hidrocarburo halogenado, éter, éter fluorado, éster, aldehído, cetona, material generador de CO₂, o combinaciones de los mismos.

La hidrohaloolefina comprende preferiblemente al menos un haloalqueno tal como un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un enlace doble carbono-carbono. Hidrohaloolefinas preferidas incluyen no exclusivamente trifluoropropenos, tetrafluoropropenos tales como (HFO-1234), pentafluoropropenos tales como (HFO-1225), clorotrifluoropropenos tales como (HFO-1233), clorodifluoropropenos, clorotrifluoropropenos, clortetrafluoropropenos, y combinaciones de éstos. Más preferidos que los compuestos de la presente invención son los compuestos tetrafluoropropeno, pentafluoropropeno, y clorotrifluoropropeno en los cuales el carbono insaturado terminal tiene no más de un sustituyente F o Cl. Se incluyen 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze); 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 1,1,3,3,-tetrafluoropropeno; 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye); 1,1,1-trifluoropropeno; 3,3,3-trifluoropropeno; 1,1,1,3-tetrafluoropropeno; 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc); 1,1,1,3,3,3-hexafluorobut-2-eno, 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc); 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yez); 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd); 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno o combinaciones de los mismos, y cualquiera y la totalidad de los isómeros estructurales, isómeros geométricos, o estereoisómeros de cada uno de éstos.

Las hidrohaloolefinas preferidas tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100 y aún más preferiblemente no mayor que 75. Como se utiliza en esta memoria, el

"GWP" se mide con relación al del dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte de tiempo de 100 años, como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project". Las hidrohaloolefinas preferidas tienen también preferiblemente un Potencial de Agotamiento de Ozono (ODP) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02 y de modo aún más preferible aproximadamente cero. Como se utiliza en esta memoria, el "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion," 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project."

Agentes de soplado opcionales preferidos incluyen, sin carácter excluyente, agua, ácido fórmico, ácidos orgánicos que producen CO₂ cuando reaccionan con un isocianato; hidrocarburos; éteres; ésteres; aldehídos; cetonas, éteres halogenados; pentafluorobutano; pentafluoropropano; hexafluoropropano; heptafluoropropano; trans-1,2-dicloroetileno; formiato de metilo; 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano; 1,1-dicloro-1-fluoroetano; 1,1,1,2-tetrafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano; 1-cloro-1,1-difluoroetano; 1,1,1,3,3-pentafluorobutano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano; tricloro-fluorometano; diclorodifluorometano; 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano; 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano; difluorometano; difluoroetano; 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; 1,1-difluoroetano; isobutano; pentano normal; isopentano; ciclopentano, o combinaciones de los mismos. El componente del agente de soplado está presente usualmente en la composición de premezcla de polioliol en una cantidad que va desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, con preferencia desde aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 25% en peso, y de modo lo más preferible desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso, referido a la composición de la premezcla de polioliol. Cuando están presentes a la vez una hidrohaloolefina y un agente de soplado opcional, el componente hidrohaloolefina está presente usualmente en el componente agente de soplado en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 90% en peso, con preferencia de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 80% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 70% en peso, referido al peso del componente agente de soplado; y el agente de soplado opcional está presente usualmente en el componente agente de soplado en una cantidad que va desde aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 10% en peso, con preferencia desde aproximadamente 93% en peso a aproximadamente 20% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 30% en peso, referido al peso del componente agente de soplado.

El componente polioliol, que incluye mezclas de polioles, puede ser cualquier polioliol que reacciona de manera conocida por un isocianato en la preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato. Polioles útiles comprenden uno o más de un polioliol que contiene sacarosa; fenol, un polioliol que contiene fenol-formaldehído; un polioliol que contiene glucosa; un polioliol que contiene sorbitol, un polioliol que contiene metilglucosido; un polioliol-poliéster aromático; glicerol; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; copolímeros de injerto de polioles-poliéster con un polímero vinílico; un copolímero de un polioliol-poliéster con una poliurea; uno o más de (a) condensado con uno o más de (b):

(a) glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilolpropano, etileno-diamina, pentaeritritol, aceite de soja, lecitina, taloil, aceite de palma, aceite de ricino,

(b) óxido de etileno, óxido de propileno, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno; o combinaciones de los mismos. El componente polioliol está presente usualmente en la composición de la premezcla de polioliol en una cantidad que va desde aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 95% en peso, con preferencia desde aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de polioliol.

La composición de la premezcla de polioliol contiene además un agente tensioactivo de silicona. El agente tensioactivo de silicona se utiliza para formar una espuma a partir de la mezcla, así como para controlar el tamaño de las burbujas de la espuma a fin de que se obtenga una espuma con una estructura de celdillas deseada. Preferiblemente, se desea una espuma con burbujas o celdillas pequeñas en ella de tamaño uniforme, dado que la misma tiene las propiedades físicas más deseables, tales como resistencia a la compresión y conductividad térmica. Asimismo, es crítico disponer de una espuma con celdillas estables que no se colapsan antes de la formación o durante la subida de la espuma.

Agentes tensioactivos de silicona para uso en la preparación de las espumas de poliuretano o poliisocianurato están disponibles bajo numerosos nombres comerciales conocidos por los expertos en esta técnica. Se ha encontrado que dichos materiales son aplicables en una amplia gama de formulaciones que permiten la formación de celdillas uniformes y el atrapamiento máximo de gas para conseguir estructuras de espuma de densidad muy baja. El agente tensioactivo de silicona preferido comprende un copolímero de bloques polisiloxano-polioxilquileno. Algunos agentes tensioactivos de silicona representativos útiles para esta invención son Momentive's L-5130, L-5180, L-5340, L-5440, L-6100, L-6900, L-6980 y L-6988; Air Products DC-193, DC-197, DC-5582 y DC-5598; y B-8404, B-8407, B-8409 y B-8462 de Goldschmidt AG de Essen, Alemania. Otros se dan a conocer en las Patentes U.S. 2.834.748; 2.917.480; 2.846.458 y 4.147.847. El componente agente tensioactivo de silicona está presente usualmente en la composición de la premezcla de polioliol en una cantidad que va desde aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5,0% en peso, con preferencia desde aproximadamente 1,0% en peso a aproximadamente 4,0% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de polioliol.

La composición de la premezcla de poliol puede contener opcionalmente un agente tensioactivo distinto de una silicona, tal como un agente tensioactivo no iónico y distinto de silicona. Tales agentes pueden incluir alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino, ésteres de ácido ricinoleico, aceite rojo turco, aceite de cacahuete, parafinas y alcoholes grasos. Un agente tensioactivo preferido de tipo no iónico y distinto de silicona es LK-443, que está disponible comercialmente de Air Products Corporation. Cuando se utiliza un agente tensioactivo no iónico y distinto de silicona, el mismo está presente usualmente en la composición de la premezcla de poliol en una cantidad que va desde aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, con preferencia desde aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 0,75% en peso a aproximadamente 2,0% en peso, referido al peso de la composición de la mezcla de poliol.

La composición de la premezcla de poliol de inventiva contiene además un catalizador que es un aducto de una amina y un ácido orgánico. En una realización, la amina tiene la fórmula $R_1R_2N-[A-NR_3]_nR_4$ en donde cada uno de R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 es independientemente H, un grupo C_1 a C_8 alquilo, un grupo C_1 a C_8 alquenilo, grupo C_1 a C_8 alcohol, o un grupo C_1 a C_8 éter, o R_1 y R_2 forman juntos un grupo alquilo cíclico C_5 a C_7 , un grupo alquenilo cíclico C_5 a C_7 , un grupo alquilo heterocíclico C_5 a C_7 , o un grupo alquilo heterocíclico C_5 a C_7 ; A es un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alquenilo C_1 a C_5 , o un éter; n es 0, 1, 2, o 3.

Preferiblemente, la amina es una amina estéricamente impedida. Son útiles aminas primarias, aminas secundarias o aminas terciarias. Catalizadores útiles de amina terciaria incluyen sin carácter excluyente, dicitclohexilmetilamina; etildisopropilamina; dimetilciclohexilamina; dimetilisopropilamina; metilisopropilbencilamina; metilciclopentilbencilamina; isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina; dietil-(α -feniletil)amina, tri-n-propilamina, o combinaciones de las mismas. Catalizadores útiles de amina secundaria incluyen sin carácter excluyente dicitclohexilamina, t-butilisopropilamina; di-t-butilamina; ciclohexil-t-butilamina; di-sec-butilamina, dicitlopentilamina; di-(α -trifluorometiletil)amina; di-(α -feniletil)amina; o combinaciones de las mismas. Catalizadores útiles de amina primaria incluyen, sin carácter excluyente: trifenilmetilamina y 1,1-dietil-n-propilamina.

Otras aminas útiles incluyen morfolinás, imidazoles, compuestos que contienen éter, y análogos. Éstas incluyen dimorfolinodietiléter
N-etilmorfolina
N-metilmorfolina
bis(dimetilaminoetil)éter
imidazol
n-metilimidazol
1,2-dimetilimidazol
dimorfolinodimetiléter
N,N,N',N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina
N,N,N',N',N'',N'''-pentaetildietilenotriamina
N,N,N',N',N'',N'''-pentametildipropilenotriamina
bis(dietilaminoetil)éter
bis(dimetilaminopropil)éter.

Ácidos orgánicos útiles incluyen, sin carácter excluyente, un ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, ácido fosfínico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de estos ácidos orgánicos incluyen sin carácter excluyente los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, caproico, isocaproico, 2-etilhexanoico, caprílico, cianoacético, pirúvico, benzoico, oxálico, malónico, succínico, adípico, azelaico, trifluoroacético, metanosulfónico, bencenosulfónico y análogos, y mezclas de los mismos. Un grupo preferido comprende ácido acético, caproico, isocaproico, y 2-etilhexanoico, y combinaciones de los mismos. El ácido reacciona con la amina para formar un catalizador aducto que tiene una reactividad menor frente a ciertos agentes de soplado, tales como hidrohaloolefinas que incluyen HFO-1234ze y HFCO-1233zd, comparados con un catalizador que es la amina sola. El aducto se forma por pre-reacción de la amina y el ácido orgánico antes de la inclusión del aducto resultante en la composición de la premezcla de poliol. En el caso usual, se hace reaccionar suficiente ácido orgánico con la amina seleccionada para reaccionar totalmente con la amina. Ésta es usualmente al menos una cantidad estequiométrica de ácido orgánico para la cantidad de amina. Alternativamente, la amina y el ácido orgánico pueden añadirse al poliol por separado, formando el aducto in situ, antes de la introducción del agente de soplado en la premezcla de poliol.

El catalizador de aducto amina-ácido orgánico está presente usualmente en la composición de la premezcla de poliol en una cantidad que va desde aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 8% en peso, con preferencia desde aproximadamente 0,4% en peso a aproximadamente 7,0% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 0,7% en peso a aproximadamente 6,0% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de poliol.

La composición de la premezcla de poliol puede contener opcionalmente además un catalizador no amínico. Catalizadores no amínicos adecuados pueden comprender un compuesto organometálico que contiene bismuto, plomo, estaño, titanio, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno,

vanadio, cobre, manganeso, circonio, sodio, potasio, o combinaciones de los mismos. Éstos incluyen, sin carácter excluyente, nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sales estannosas de ácidos carboxílicos, sales de cinc de ácidos carboxílicos, sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos, acetato de potasio, octoato de potasio, 2-etilhexoato de potasio, sales de glicina, catalizadores de trimerización de aminas terciarias, carboxilatos de amonio cuaternario, sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, y N-(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil-N-metilglicinato, 2-etilhexanoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño, o combinaciones de los mismos. Cuando se utiliza el catalizador no amínico opcional, el mismo está presente usualmente en la composición de la premezcla de poliol en una cantidad que va desde aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, con preferencia desde aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 2,25% en peso, y de modo más preferible desde aproximadamente 0,10% en peso a aproximadamente 2,00% en peso referido al peso de la composición de la premezcla de poliol. Si bien éstas son cantidades usuales, la cantidad de catalizador metálico puede variar, y la cantidad apropiada puede ser determinada fácilmente por los expertos en la técnica.

La preparación de espumas de poliuretano o poliisocianato utilizando las composiciones descritas en esta memoria puede seguir cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica que pueden emplearse, véase: Saunders y Frisch, volúmenes I y II Polyurethanes Chemistry and Technology, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y. o Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, Nueva York, N.Y. o Klemperer y Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH. En general, las espumas de poliuretano o poliisocianato se preparan por combinación de un isocianato, la composición de premezcla de poliol, y otros materiales tales como retardantes de la llama opcionales, colorantes, u otros aditivos. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles, o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celdillas cerradas, una estructura de celdillas abiertas o una mezcla de celdillas abiertas y cerradas.

Es conveniente en muchas aplicaciones proporcionar los componentes para las espumas de poliuretano o poliisocianato en formulaciones pre-mezcladas. Muy típicamente, la formulación de espuma está pre-mezclada en dos componentes. El isocianato y opcionalmente otras materias primas compatibles con isocianato constituyen el primer componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "A". La composición de la mezcla de poliols, con inclusión del agente tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado, y otros ingredientes opcionales constituyen el segundo componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "B". En cualquier aplicación dada, el componente "B" puede no contener la totalidad de los componentes arriba indicados; por ejemplo algunas formulaciones omiten el retardante de la llama si el retardo de la llama no es una propiedad requerida de la espuma. De acuerdo con ello, las espumas de poliuretano y poliisocianato se preparan fácilmente uniendo los componentes parciales A y B sea por mezcla manual para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, planchas, laminados, paneles de vertido in situ y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas inestables, y análogos. Opcionalmente, pueden añadirse otros ingredientes tales como retardantes del fuego, colorantes, agentes de soplado auxiliares, agua, e incluso otros poliols como una corriente al cabezal de mezcla o sitio de reacción. Muy convenientemente, sin embargo, todos ellos se incorporan en un solo componente B como se ha descrito arriba.

Una composición susceptible de transformación en espuma adecuada para formación de una espuma de poliuretano o poliisocianato puede formarse por reacción de un poliisocianato orgánico y la composición de premezcla de poliol arriba descrita. En la síntesis de las espumas de poliuretano o poliisocianato puede emplearse cualquier poliisocianato orgánico con inclusión de poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos que son bien conocidos en el campo de la química de los poliuretanos. Éstos se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.868.224; 3.401.190; 3.454.606; 3.277.138; 3.492.330; 3.001.973; 3.394.164; 3.124.605; y 3.201.372. Como clase se prefieren los poliisocianatos aromáticos.

Los poliisocianatos orgánicos representativos corresponden a la fórmula:



en donde R es un radical orgánico polivalente que es alifático, aralifático, aromático o mezclas de los mismos, y z es un número entero que corresponde a la valencia de R y es al menos dos. Representativos de los poliisocianatos orgánicos contemplados en esta memoria incluyen, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos tales como 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianato, tolueno-diisocianato bruto, metileno-difenil-diisocianato, metileno-difenil-diisocianato bruto y análogos; los triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetano-triisocianato, 2,4,6-tolueno-triisocianatos; los tetraisocianatos aromáticos tales como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato, y análogos; arilalquilpoliisocianatos tales como xilileno-diisocianato; poliisocianatos alifáticos tales como hexametileno-1,6-diisocianato, lisina-diisocianato-metiléster y análogos; y mezclas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno-polifenilisocianato, metileno-difenilisocianato hidrogenado, m-fenileno-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenileno-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenileno-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato. Poliisocianatos alifáticos típicos son alquilenodiisocianatos tales como trimetileno-diisocianato, tetrametileno-diisocianato y hexametileno-diisocianato, isoforona-diisocianato, 4,4'-metilenobis(ciclohexil-isocianato), y análogos; poliisocianatos aromáticos típicos incluyen m- y p-fenileno-

disocianato, polimetileno-polifenil-isocianato, 2,4- y 2,6-toluenodiisocianato, dianisidina-diisocianato, bitolileno-isocianato, naftileno-1,4-diisocianato, bis(4-isocianatofenil)meteno, bis(2-metil-4-isocianatofenil)metano, y análogos. Poliisocianatos preferidos son los polimetileno-polifenil-isocianatos. Particularmente, las mixturas que contienen desde aproximadamente 30 a aproximadamente 85% en peso de metilenobis(fenil-isocianato),
 5 comprendiendo el resto de la mixtura los polimetileno-polifenil-poliisocianatos de funcionalidad mayor que 2. Estos poliisocianatos se preparan por métodos convencionales conocidos en la técnica. En la presente invención, el poliisocianato y el polioli se emplean en cantidades que producirán una ratio estequiométrica NCO/OH comprendida en un intervalo que va desde aproximadamente 0,9 a aproximadamente 5,0. En la presente invención, la ratio de equivalentes NCO/OH es, con preferencia, aproximadamente 1,0 o más y aproximadamente 3,0 o menos, siendo el
 10 intervalo ideal desde aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,5. Poliisocianatos orgánicos especialmente adecuados incluyen polimetileno-polifenil-isocianato, metileno-bis(fenil-isocianato), tolueno-diisocianatos, o combinaciones de los mismos.

En la preparación de espumas de poliisocianurato, se utilizan catalizadores de trimerización para el propósito de convertir las mezclas en asociación con un exceso de componente A en espumas poliisocianurato-poliuretano. Los
 15 catalizadores de trimerización empleados pueden ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica, incluyendo, pero sin carácter limitante, sales de glicina, catalizadores de trimerización de aminas terciarias, carboxilatos de amonio cuaternario, y sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos así como mixturas de los diversos tipos de catalizadores. Especies preferidas dentro de las clases son acetato de potasio, octoato de potasio, y N-(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil-N-metilglicinato.

Pueden incorporarse también retardantes de la llama convencionales, preferiblemente en una cantidad no mayor que aproximadamente 20% en peso referida a las sustancias reaccionantes. Retardantes de la llama opcionales incluyen fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tri(2-cloroisopropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tri(2,2-dicloroisopropilo), N,N-bis(2-hidroxi)etilaminometilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de dimetilo, fosfato de tri(2,3-dibromopropilo),
 25 fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), and difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)etileno, fosfato de trietilo, fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, poly(cloruro de vinilo), melamina, y análogos. Otros ingredientes opcionales pueden incluir desde 0 a aproximadamente 7% de agua, que reacciona químicamente con el isocianato para producir dióxido de carbono. Este dióxido de carbono actúa como un agente de soplado auxiliar. Se utiliza también ácido fórmico para producir dióxido de carbono por
 30 reacción con el isocianato, y el mismo se añade opcionalmente al componente "B".

Además de los ingredientes descritos previamente, se pueden incluir otros ingredientes tales como, tintes cargas, pigmentos y análogos en la preparación de las espumas. Puede incorporarse en las presentes mezclas agentes dispersantes y estabilizadores de las celdillas. Cargas convencionales para uso en esta invención incluyen, por ejemplo, silicato de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, fibras de vidrio, negro de carbono y sílice. La carga, en caso de utilizarse, está presente normalmente en una
 35 cantidad en peso comprendida entre aproximadamente 5 partes y 100 partes por 100 partes de polioli. Un pigmento que puede utilizarse en esta invención puede ser cualquier pigmento convencional tal como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de antimonio, verde de cromo, amarillo de cromo, sienas azules de hierro, anaranjados de molibdato y pigmentos orgánicos tales como para-rojos, amarillo de bencidina, rojo de toluidina, tonalizadores y ftalocianinas.

Las espumas de poliuretano o poliisocianurato producidas pueden variar en densidad desde aproximadamente 8,01 a aproximadamente 961 g/l (aproximadamente 0,5 libras por pie cúbico a aproximadamente 60 libras por pie cúbico), con preferencia desde aproximadamente 16,0 a aproximadamente 320 g/l (aproximadamente 1,0 a 20,0 libras por pie cúbico) y de modo muy preferible desde aproximadamente 24,0 a aproximadamente 96,1 g/l (aproximadamente
 45 1,5 a 6,0 libras por pie cúbico). La densidad obtenida es función de la cantidad del agente de soplado o la mixtura de agentes de soplado expuesta en esta invención más la cantidad de agente de soplado auxiliar, tal como agua u otros co-agentes de soplado que está presente en los componentes A y/o B, o alternativamente que se añade en el momento de preparación de la espuma. Estas espumas pueden ser espumas rígidas, flexibles o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celdillas cerradas, una estructura de celdillas abiertas o una mixtura de celdillas abiertas y cerradas. Estas espumas se utilizan en una diversidad de aplicaciones bien conocidas, con inclusión, pero sin carácter limitante, de aislamiento térmico, almohadillado, flotación, empaquetado, adhesivos, relleno de huecos, barcos y artículos decorativos, así como para amortiguación de choques.

Los ejemplos no limitantes siguientes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

55 Para determinar el efecto de un ácido sobre la producción de ión fluoruro, una mixtura de test constituida por 20 ml de metanol, 0,28 g de agua, 1,01 g de trietilamina, 0,35 g de Niox L6900, 1,78 g de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y 1,16 g de ácido 4-metilpentanoico (1 equivalente molar con relación a trietilamina) se calentó en un frasco de presión de vidrio a 49°C (120°F) durante 70 horas. Al final del periodo de calentamiento, la fase líquida se analizó respecto a fluoruro. El contenido de fluoruro era menor que una décima parte de una cantidad formada en ausencia de ácido 4-metilpentanoico.
 60

EJEMPLO 2 (EJEMPLO COMPARATIVO)

Una formulación de polioliol (componente B) estaba constituida por 100 partes en peso de una mezcla de polioliol, 1,5 partes en peso de agente tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,5 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de catalizador de N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (vendida como Polycat 5 por Air Products y Chemicals), 5,6 partes en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,7 partes en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,7 partes en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano como agente de soplado. La composición total de componente B, preparada recientemente y combinada con 120,0 partes en peso de isocianato polímero Lupranate M20S produjo una espuma de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares. La reactividad de la espuma era típica para una espuma de vertido in situ con un tiempo de gel de 78 segundos. La composición total de la parte B (112,2 partes), se envejeció luego a 49°C (120°F) durante 62 horas, y se combinó después con 120,0 partes de iso-poliisocianato M20S para producir una espuma. La espuma era de aspecto muy deficiente con colapso total de las celdillas. El tiempo total de gel no pudo determinarse debido al colapso de las celdillas. Se observó durante el envejecimiento un amarilleo importante.

EJEMPLO 3 (TESTS DE ESPUMA)

Una formulación de polioliol (componente B) estaba constituida por 100 partes en peso de una mezcla de polioliol, 1,5 partes en peso de agente tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,5 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de catalizador N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (vendida como Polycat 5 por Air Products y Chemicals), 2,4 partes en peso de ácido isocaproico, y 5,6 partes en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 0,7 partes en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,7 partes en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano como agente de soplado. La composición total del componente B, preparada recientemente y combinada con 120,0 partes en peso de isocianato polímero Lupranate M20S produjo una espuma de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares. La reactividad de la espuma era típica para una espuma de vertido in situ con un tiempo de gel de 105 segundos. La composición total de la parte B (114,6 partes) se envejeció luego a 49°C (120°F) durante 62 horas, después de lo cual se combinó con 120,0 partes de iso-poliisocianato M20S para producir una espuma. La espuma tenía aspecto normal sin colapso de las celdillas. El tiempo de gel era 150 segundos. Se observó cierto amarilleo durante el envejecimiento.

Si bien la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, será fácilmente apreciado por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición de premezcla de poliol que comprende una combinación de un agente de soplado, un poliol, un agente tensioactivo de silicona, y un catalizador, catalizador que es un aducto de una amina y un ácido orgánico, en donde el agente de soplado comprende una hidrohaloolefina, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarbono, clorocarbono, fluoroclorocarbono, hidrocarburo halogenado, material generador de CO₂ o combinaciones de los mismos.
2. La composición de la premezcla de poliol de la reivindicación 1 en donde la amina tiene la fórmula R₁R₂N-[A-NR₃]_nR₄ en donde cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ es independientemente H, un grupo alquilo C₁ a C₈, un grupo alquenilo C₁ a C₈, un grupo alcohol C₁ a C₈, o un grupo éter C₁ a C₈, o R₁ y R₂ forman juntos un grupo alquilo cíclico C₅ a C₇, un grupo alquenilo cíclico C₅ a C₇, un grupo alquilo heterocíclico C₅ a C₇, o un grupo alquenilo heterocíclico C₅ a C₇; A es un grupo alquilo C₁ a C₅, un grupo alquenilo C₁ a C₅, o un éter; n es 0, 1, 2, ó 3.
3. La composición de la premezcla de poliol de la reivindicación 1 en donde la amina comprende ciclohexildimetilamina; dicitclohexilmetilamina; etildiisopropilamina; dimetilisopropilamina; metilisopropilbencilamina; metiliciclopentilbencilamina; isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina; dietil-(α-feniletil)-amina, tri-n-propilamina; dicitclohexilamina; t-butilisopropilamina; di-t-butilamina; ciclohexil-t-butilamina; di-sec-butilamina; dicitclohexilamina; di-(α-trifluorometiletil)amina; di-(α-feniletil)amina; o combinaciones de las mismas.
4. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido orgánico comprende un ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, ácido fosfínico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico, o combinaciones de los mismos.
5. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la hidrohaloolefina comprende al menos un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un enlace doble carbono-carbono.
6. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 5, en donde la hidrohaloolefina comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; 1,1,3,3-tetrafluoropropeno; 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno; 1,1,1-trifluoropropeno; 3,3,3-trifluoropropeno; 1,1,1,3-tetrafluoropropeno; 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno; 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,1,2-tetrafluoropropeno; 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno o isómeros estructurales, isómeros geométricos o estereoisómeros de los mismos, o combinaciones de los mismos.
7. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 6, en donde la hidrohaloolefina se selecciona de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd).
8. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 7, en donde la hidrohaloolefina es trans-HFO-1234ze.
9. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de soplado comprende agua, ácido fórmico, ácidos orgánicos que producen CO₂ cuando reaccionan con un isocianato, hidrocarburos; éteres, ésteres, aldehidos, cetonas, éteres halogenados; pentafluorobutano; pentafluoropropano; hexafluoropropano; heptafluoropropano; trans-1,2 dicloroetileno; formiato de metilo; 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano; 1,1-dicloro-1-fluoroetano; 1,1,1,2-tetrafluoroetano; 1,1,2,2-tetrafluoroetano; 1-cloro-1,1-difluoroetano; 1,1,1,3,3-pentafluorobutano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano; triclorofluoroetano; diclorodifluorometano; 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano; 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano; difluorometano; difluoroetano; 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; 1,1-difluoroetano; isobutano; pentano normal; isopentano; ciclopentano, o combinaciones de los mismos.
10. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente tensioactivo de silicona comprende un copolímero de bloques polisiloxano-polioxilalquileo.
11. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente un agente tensioactivo no iónico y distinto de una silicona.
12. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende adicionalmente un catalizador que comprende un compuesto organometálico que contiene bismuto, plomo, estaño, titanio, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, circonio, potasio, sodio, o combinaciones de los mismos.
13. La composición de la premezcla de poliol de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende adicionalmente un catalizador que comprende nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sales estannosas de ácidos carboxílicos, sales de cinc de ácidos carboxílicos, sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos, sales de glicina, catalizadores de trimerización de amina terciaria, carboxilatos de amonio cuaternario, sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos,

acetato de potasio, octoato de potasio, 2-etilhexanoato de potasio, N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato, 2-etilhexanoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño, o combinaciones de los mismos.

14. La composición de premezcla de polirol de la reivindicación 1, en donde la amina es N,N,N',N',N",N"-pentametil-dietilenotriamina.
- 5 15. Un método de formación de una composición de premezcla de polirol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende una combinación de un agente de soplado, un polirol, un agente tensioactivo de silicona, y un catalizador, catalizador que es un aducto de una amina y un ácido orgánico, en donde el agente de soplado comprende una hidrohaleofina, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarbono, clorocarbono, fluoroclorocarbono, hidrocarburo halogenado, material generador de CO₂, o combinaciones de los mismos.
- 10 16. Una composición susceptible de transformación en espuma que comprende una mixtura de un poliisocianato orgánico y una composición de premezcla de polirol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
17. Un método de preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con una composición de premezcla de polirol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 15 18. Una espuma producida de acuerdo con el método de la reivindicación 17.