

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 013**

51 Int. Cl.:

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/09 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2009 E 09752077 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2346919**

54 Título: **Sistema catalítico de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas rígidas de poliisocianurato/poliuretano hechas a partir de los mismos y un procedimiento para hacer dichas espumas**

30 Prioridad:

10.11.2008 US 113196 P

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

26.12.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**ATHEY, PHILLIP;
WILMOT, NATHAN;
KEATON, RICHARD;
BABB, DAVID;
BOYER, CECILE;
MORLEY, TIMOTHY;
ATHEY, PHILLIP;
WILMOT, NATHAN;
KEATON, RICHARD;
BABB, DAVID;
BOYER, CECILE y
MORLEY, TIMOTHY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 436 013 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

Sistema catalítico de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas rígidas de poliisocianurato/poliuretano hechas a partir de los mismos y un procedimiento para hacer dichas espumas

5 Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud es una solicitud no provisional que reivindica prioridad de la Solicitud de Patente Provisional núm. 61/113.196, presentada el 10 de noviembre de 2008, titulada "isocyanate trimerisation catalyst system, a precursor formulation, a process for trimerising isocyanates, rigid polyisocyanurate/polyurethane foams made therefrom, and a process for making such foams."

10 Campo de la invención

La actual invención se refiere a un sistema catalítico de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas rígidas de poliisocianurato/poliuretano hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas.

Antecedentes de la invención

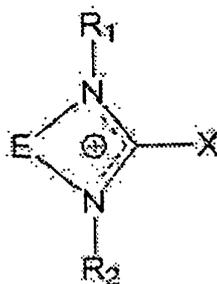
15 Las espumas rígidas de poliisocianurato/poliuretano (PIR) se conocen ampliamente y se usan en numerosas industrias. Las espumas PIR son estructuras híbridas que tienen ambos grupos: grupos uretano (resultantes de la reacción de grupos -NCO de isocianatos con los grupos hidroxilo de los polioles) y anillos isocianurato, derivados de la trimerización de un exceso de grupos -NCO frente a los grupos hidroxilo (índice de isocianato de más que 100, por ejemplo, 180-600). La trimerización de grupos -NCO se cataliza típicamente por catalizadores especiales, tal como tris(dimetilaminometil)fenol, acetato de potasio y otros catalizadores. El documento WO 2005/113626 describe carbenos N-heterocíclicos como catalizadores eficaces para la ciclotrimerización de isocianatos. Los carbenos N-heterocíclicos se usan preferiblemente en forma de sus aductos con CO₂. La estructura altamente reticulada de las espumas PIR se deriva de los anillos de isocianurato generados por la trimerización del exceso de grupos -NCO.

25 Las espumas PIR se someten continuamente a regulaciones aumentadas con respecto a cualidades retardantes de llama y generación de humo reducida. Las cualidades retardantes de llama y generación de humo reducida se mejoran típicamente por la presencia de anillos isocianurato. Sin embargo, los sistemas catalíticos de trimerización existentes para producir dichos anillos de isocianurato tienden a ser activos solo a altas temperaturas, que es típico en la zona del núcleo de las espumas PIR. Por lo tanto, los sistemas catalíticos de trimerización existentes tienden a facilitar la formación de anillos de isocianurato, principalmente en la zona del núcleo de las espumas PIR. Aunque el uso de sistemas catalíticos de trimerización existentes mejora las cualidades de retardante de llama y generación de humo de la zona del núcleo de las espumas PIR, hay aún una necesidad de mejorar adicionalmente dichas propiedades en las zonas externas de dichas espumas PIR. La actual invención facilita la formación de anillos de isocianurato en las zonas externas de dichas espumas PIR, y como resultado facilitan la mejora de las cualidades de retardante de llama y generación de humo de las zonas externas de las espumas PIR. La actual invención facilita y aumenta la trimerización de los anillos de isocianurato en las zonas externas de espumas PIR necesitando menores temperaturas de activación. La invención actual puede proporcionar además propiedades de unión mejoradas, por ejemplo, en procedimientos de laminado, eso es, resistencia tensora de enlace de las caras de acero doble de paneles de espuma PIR.

Compendio de la invención

40 La actual invención proporciona un sistema catalítico de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas.

45 En una realización, la presente invención proporciona un sistema catalítico de trimerización que comprende: (a) un catión imidazolío o imidazolinio; y (b) un anión que induce el trímero de isocianato; en donde el sistema catalítico de trimerización tiene una temperatura de activación de trimerización en el intervalo de igual a o menor que 73°C, y en donde dicho catión imidazolío o imidazolinio tiene la siguiente estructura



en donde E es unión insaturada C₂ o C₆;

en donde X se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, P, Si, N y cualquier combinación de los mismos;

en donde R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, Si y cualquier combinación de los mismos;

y en donde R₂ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, Si y cualquier combinación de los mismos.

- 5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una formulación precursora que comprende: (1) al menos 25 por ciento en peso de polioliol, en base al peso de la formulación precursora; (2) menos que 15 por ciento en peso del sistema catalítico de trimerización, como se define anteriormente, en base al peso de la formulación precursora; y (3) opcionalmente uno o más tensioactivos, uno o más retardantes de llama, agua, uno o más antioxidantes, uno o más agentes de soplado auxiliares, uno o más catalizadores de uretano, uno o más catalizadores de trimerización auxiliares (distintos del sistema catalítico de trimerización, como se describe en este documento) o combinaciones de los mismos.

- 10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un procedimiento para la trimerización de isocianatos que comprende las etapas de: (1) proporcionar uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos; (2) proporcionar un sistema catalítico de trimerización como se define anteriormente; (3) trimerizar el uno o más monómeros en presencia del catalizador de trimerización; y (4) formar así un trímero de isocianurato.

- 15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un método para hacer una espuma PIR que comprende las etapas de: (1) proporcionar uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos; (2) proporcionar polioliol; (3) proporcionar un sistema catalítico de trimerización como se define anteriormente; y (4) opcionalmente proporcionar uno o más tensioactivos, uno o más retardantes de llama, agua, uno o más antioxidantes, uno o más agentes de soplado auxiliares, uno o más catalizadores de uretano, uno o más catalizadores de trimerización auxiliares o combinaciones de los mismos; (5) poner en contacto el uno o más monómeros, y el polioliol, y opcionalmente el uno o más tensioactivos, y opcionalmente el uno o más retardantes de llama, y opcionalmente el agua, y opcionalmente el uno o más antioxidantes, y opcionalmente el uno o más agentes de soplado auxiliares en presencia del sistema catalítico de trimerización y opcionalmente el uno o más catalizadores de uretano, y opcionalmente el uno o más catalizadores de trimerización auxiliares; (6) formar así la espuma PIR.

- 20 En una realización alternativa, la presente invención proporciona adicionalmente una espuma PIR que comprende el producto de reacción de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos, y una mezcla de cualquiera de los mismos con un polioliol en presencia de un sistema catalítico de trimerización como se define anteriormente, y opcionalmente uno o más tensioactivos, opcionalmente uno o más retardantes de llama, opcionalmente agua, opcionalmente uno o más antioxidantes, opcionalmente uno o más agentes de soplado auxiliares, opcionalmente uno o más catalizadores de uretano adicionales y opcionalmente uno o más catalizadores de trimerización auxiliares u opcionalmente combinaciones de los mismos.

- 25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una espuma PIR que comprende el producto de reacción de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos, y una mezcla de cualquiera de los mismos con polioliol en presencia de un sistema catalítico de trimerización como se define anteriormente, y opcionalmente uno o más tensioactivos, opcionalmente uno o más retardantes de llama, opcionalmente agua, opcionalmente uno o más antioxidantes, opcionalmente uno o más agentes de soplado auxiliares, opcionalmente uno o más catalizadores de poliuretano adicionales, y opcionalmente uno o más catalizadores de trimerización auxiliares, y opcionalmente combinaciones de los mismos, en donde la espuma PIR tiene una relación de trímero de poliisocianurato (Abs_{1410}/Abs_{1595}) de al menos 5 a una profundidad de 12 mm desde la superficie elevada de la espuma rígida, medida por medio de espectroscopia ATR-FTIR.

- 30 En una realización, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí, y un procedimiento para fabricar dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, excepto que X se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, y cualquier combinación de los mismos; y R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈ y cualquier combinación de los mismos; y R₂ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈ y cualquier combinación de los mismos.

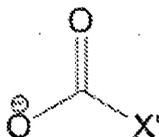
- 35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí, y un procedimiento para fabricar dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, excepto que X se selecciona del grupo que consiste en H; y R₁ es *terc*-butilo; y R₂ es *terc*-butilo.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el anión que induce el trímero de isocianato se selecciona del grupo que consiste en carboxilato, carbonato, fenóxido, amida, amidinato, imidas, fosfuros, tiocianato, tioisocianato, isocianato, cianato y fluoruro.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el anión que induce el trímero de isocianato se selecciona del grupo que consiste en carboxilato, carbonato, fenóxido y fluoruro.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para fabricar dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, excepto que el anión que induce el trímero de isocianato es carboxilato.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para fabricar dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, excepto que el carboxilato tiene la siguiente estructura



20 en donde X' se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, alifático, aromático, cíclico, acíclico, acilo y derivados de los mismos.

25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el carboxilato se selecciona del grupo que consiste en formiato, acetato, octanoato, 2-etilhexanoato, benzoato y derivados sustituidos de los mismos.

30 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para fabricar dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las anteriores realizaciones, excepto que el anión que induce el trímero de isocianato es acetato.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un catalizador de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el sistema catalítico de trimerización es acetato de 1,3-di-terc-butilimidazolidinio o acetato de 1,3-di-terc-butil-2,3-dihidro-1H-imidazolio.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona espumas PIR, y un procedimiento para hacer dichas espumas, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la espuma se usa como aislante térmico tal como espumas de aislamiento térmico de construcción o espumas de aislamiento térmico de aparatos.

40 Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no está limitada a las disposiciones e instrumentalidades concretas mostradas.

La Fig. 1 es un gráfico ilustrativo que muestra el contenido en trímero de una espuma inventiva ejemplar frente a una espuma comparativa.

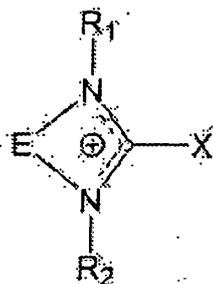
45 Descripción detallada de la invención

La actual invención proporciona un sistema catalítico de trimerización de isocianato, una formulación precursora, un procedimiento para trimerizar isocianatos, espumas PIR hechas de ahí y un procedimiento para hacer dichas espumas.

50 El sistema catalítico de trimerización de isocianato comprende: (a) un catión de imidazolio o imidazolinio como se define anteriormente; y (b) un anión que induce el trímero de isocianato.

El sistema catalítico de trimerización de isocianato tiene una temperatura de activación de trimerización en el intervalo de igual a o menor que 73°C. Todos los valores individuales y los subintervalos inferiores a 73°C se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ejemplo, la temperatura de activación puede ser de un límite inferior de 25, 35, 45 o 55°C a un límite superior de 45, 55, 65, 70 o 73°C. Por ejemplo, el sistema catalítico de trimerización de isocianato tiene una temperatura de activación de trimerización en el intervalo de igual a o menor que 70°C, o igual a o menor que 68°C, o igual a o menor que 66°C, o igual a o menor que 65°C. En una realización, el sistema catalítico de trimerización de isocianato está libre de cualquier soporte polimérico.

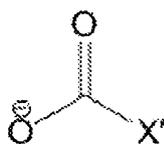
El componente catión de imidazolio del sistema catalítico de trimerización de isocianato tiene la siguiente estructura



en donde E es una unión insaturada C₂ o C₆; en donde X se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, P, Si, N y cualquier combinación de los mismos; en donde R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, Si y cualquier combinación de los mismos; en donde R₂ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, Si y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, X se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈ y cualquier combinación de los mismos; y R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈ y cualquier combinación de los mismos; y R₂ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈ y cualquier combinación de los mismos. En una realización, X se selecciona del grupo que consisten en H; y R₁ es *tert*-butilo; y R₂ es *tert*-butilo.

El anión que induce el trímero de isocianato, como se usa en este documento, se refiere a un anión, que facilita la trimerización de isocianatos en presencia de uno o más cationes de imidazolio o de imidazolinio. El anión que induce el trímero de isocianato es, por ejemplo, un anión seleccionado del grupo que consiste en carboxilato, carbonato, fenóxido, amida, amidinato, imidas, fosfuros, tiocianato, tioisocianato, isocianato, cianato y fluoruro. En la alternativa, el anión que induce el trímero de isocianato se selecciona del grupo que consiste en carboxilato, carbonato, fenóxido y fluoruro. En otra alternativa, el anión que induce el trímero de isocianato es carboxilato. El carboxilato puede tener, por ejemplo, la siguiente estructura:



en donde X' se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, alifático, aromático, cíclico, acíclico, acilo y derivados de los mismos. El carboxilato puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en formiato, acetato, octanoato, 2-etilhexanoato, benzoato y derivados sustituidos de los mismos. En la alternativa, el anión que induce el trímero de isocianato es acetato.

En una realización, el sistema catalítico de trimerización es acetato de 1,3-di-*tert*-butilimidazolidinio o acetato de 1,3-di-*tert*-butil-2,3-dihidro-1H-imidazolio.

La formulación precursora según la actual invención comprende (a) uno o más polioles; (b) el sistema catalítico de trimerización inventivo, como se describe anteriormente; y (c) opcionalmente uno o más tensioactivos, uno o más retardantes de llama, agua, uno o más antioxidantes, uno o más agentes de soplado auxiliares, uno o más catalizadores de uretano, uno o más catalizadores de trimerización auxiliares o combinaciones de los mismos. La formulación precursora comprende al menos 25 por ciento en peso de uno o más polioles, como se describe posteriormente, en base al peso de la formulación precursora. Todos los valores individuales y los subintervalos desde al menos 25 por ciento en peso se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ejemplo, el porcentaje en peso de uno o más polioles puede ser desde un límite inferior de 25, 30, 35, 40 o 45 por ciento en peso (porcentaje en P) a un límite superior de 45, 50, 55, 65, 75, 85, 90, 95 o 98 de porcentaje en P. Por ejemplo, la formulación precursora comprende 25 a 98; o 30 a 98; o 35 a 98; o 45 a 95 por ciento en peso de uno o más polioles, en base al peso de la formulación precursora. La formulación precursora comprende menos que o igual a 15 por ciento en peso del sistema catalítico de trimerización inventivo, como se describe anteriormente, en

base al peso de la formulación precursora. Todos los valores individuales y los subintervalos inferiores que o iguales a 15 por ciento en peso se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ejemplo, el porcentaje en peso del sistema catalítico de trimerización puede ser desde un límite inferior de 0,1, 1, 2, 4, 5, 7 o 10 de porcentaje en P a un límite superior de 10, 12, 14 o 15 de porcentaje en P. Por ejemplo, la formulación precursora comprende 2 a 15; o 4 a 15; o 5 a 15 o 7 a 15; o 10 a 15 por ciento en peso del sistema catalítico de trimerización inventivo, en base al peso de la formulación precursora.

El sistema catalítico de trimerización inventivo puede emplearse, por ejemplo, para trimerizar uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos, para formar uno o más anillos isocianurato.

El sistema catalítico de trimerización inventivo puede emplearse además para formar una espuma PIR. El procedimiento para formar una espuma PIR, descrito en más detalle posteriormente en este documento, puede incluir generalmente las siguientes etapas: (1) proporcionar uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos; (2) proporcionar polioliol; (3) proporcionar un sistema catalítico de trimerización que comprende: (a) un catión imidazolio o imidazolinio; y (b) un anión que induce el trímero de isocianato; en donde el sistema catalítico de trimerización tiene una temperatura de activación de trimerización en el intervalo de igual a o menos que 73°C; y (4) opcionalmente proporcionar uno o más tensioactivos, uno o más retardantes de llama, agua, uno o más antioxidantes, uno o más agentes de soplado auxiliares, uno o más catalizadores de uretano, uno o más catalizadores de trimerización auxiliares o combinaciones de los mismos; (5) poner en contacto el uno o más monómeros, y el polioliol, y opcionalmente el uno o más tensioactivos, y opcionalmente el uno o más retardantes de llama, y opcionalmente el agua, y opcionalmente el uno o más antioxidantes, y opcionalmente el uno o más agentes de soplado auxiliares en presencia del sistema catalítico de trimerización y opcionalmente el uno o más catalizadores de uretano, y opcionalmente el uno o más catalizadores de trimerización auxiliares; y (6) formar así la espuma rígida de poliisocianurato/poliuretano.

Las espumas PIR según la actual invención, pueden producirse, preferiblemente, empleando el sistema catalítico de trimerización, como se describe anteriormente, en combinación con catalizadores de uretano convencionales en la formulación de uretano.

El término "isocianato," como se usa en este documento se refiere a cualquier compuesto que incluye polímeros que contienen al menos un grupo isocianato tal como monoisocianatos y poliisocianatos orgánicos. Poliisocianatos orgánicos representativos empleados adecuadamente incluyen, aunque no están limitados a, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos, tal como 2,4-toluen-diisocianato, 2,6-toluen-diisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-toluen-diisocianato, toluen-diisocianato en bruto, metilendifenil-diisocianato, metilendifenil-diisocianato en bruto y similares; triisocianatos aromáticos tales como tris-(4-isocianatofenil)metano; 2,4,6-toluen-tris(isocianatos) y similares; alquilaril-poliisocianato tal como xileno-diisocianato; poliisocianatos alifáticos tal como hexametilen-1,6-diisocianato; etilen-diisocianato, dicitclohexilo y metano- 4,4'-diisocianato y mezclas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetilen-polifenil-isocianato, metilendifenil-isocianato hidrogenado, m-fenilen-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-bifenilen-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de isoforona, 1,3-bis-(isocianatometil)benceno, cumeno-2,4-diisocianato, 4-metoxi-1,3-fenilen-diisocianato, 4-cloro-1,3-fenilen-diisocianato, 4-bromo-1,3-fenilen-diisocianato, 4-etoxi-1,3-fenilen-diisocianato, 2,4'-diisocianatodifeniléter, 5,6-dimetil-1,3-fenilen-diisocianato, 2,4-dimetil-1,3-fenilen-diisocianato, 4,4'-diisocianatodifeniléter, diisocianato de bencidina, 4,6-dimetil-1,3-fenilen-diisocianato, 9,10-antraceno-diisocianato, 4,4'-diisocianatodibencilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,6'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo y mezclas de los mismos. También son adecuados los poliisocianatos de mayor funcionalidad tales como dímeros y particularmente oligómeros terminados en NCO de isocianatos que contienen anillos isocianato además de prepolímeros y mezclas de los isocianatos mencionados anteriormente. Son también adecuados aquellos denominados a veces como cuasi-prepolímeros de dichos isocianatos preparados haciendo reaccionar un exceso de isocianato con un compuesto de hidrógeno activo tal como un polioliol, preferiblemente los hechos haciendo reaccionar al menos 2 moles de grupo isocianato con un mol de compuesto que contiene hidrógeno activo.

Estos poliisocianatos se preparan por métodos convencionales conocidos en la técnica tales como fosgenación de la correspondiente amina orgánica.

En una realización, los poliisocianatos aromáticos para la producción de la espuma PIR incluyen, aunque no están limitados a, los difenilmetano-diisocianatos (MDI) en la forma de sus 2,4'-, 2,2'- y 4,4'-isómeros y mezclas de los mismos y/o mezclas de oligómeros de MDI conocidos como MDI poliméricos. En la alternativa, el poliisocianato puede ser los llamados productos de MDI polimérico, que son una mezcla de polimetilen-polifenilen-poliisocianatos en MDI monomérico.

En una realización, cuando se produce espuma PIR, la cantidad de monoisocianato es generalmente menor que 10 por ciento en peso de isocianato total; menor que 7 por ciento en peso de isocianato total, menor que 5 por ciento en peso de isocianato total, menor que 2 por ciento en peso de isocianato total o nada.

5 Los compuestos de hidrógeno activo hechos reaccionar adecuadamente con el isocianato en la práctica de esta invención incluyen cualquier compuesto que incluya polímeros que contienen al menos un resto de hidrógeno activo. Para los fines de esta invención, un resto de hidrógeno activo se refiere a un resto que contiene un átomo de hidrógeno que, por su posición en la molécula, representa una actividad significativa según el ensayo de Zerewitnoff descrito por Kohler en el Journal of American Chemical Society, Vol. 49, página 3181 (1927). Ilustrativo de dichos restos de hidrógeno activo son --COOH, --OH, --NH₂, --CONH₂, --SH y --CONH--. En adelante, dichos compuestos se denominarán como monoles (un resto de hidrógeno activo por molécula) y polioles (dos o más restos de hidrógeno activo por molécula). El(los) polioliol(es) o mezclas de polioles adecuados para producir espumas PIR de la invención actual pueden tener, por ejemplo, una funcionalidad promedio en número en el intervalo de 2 a 8, o en la alternativa en el intervalo de 3 a 8, y un peso equivalente de hidroxilo de 60 a 560, o en la alternativa en el intervalo de 90 a 400.

15 Compuestos de hidrógeno activo típicos incluyen monoles y polioles, aminas que incluyen poliaminas, amidas que incluyen poliamidas, mercaptanos que incluyen polimercaptanos, ácidos que incluyen poliácidos y similares. Ejemplos de compuestos de hidroxilo adecuados son los siguientes (que incluyen mezclas de los mismos): alcoholes monohídricos tales como etanol, propanol y butanol además de fenoles monohídricos tal como fenol. De interés particular son los polioles tales como poliéter polioles, los poliéster polioles, homopolímeros y copolímeros de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, resinas de poliepóxido, resinas de fenol-formaldehído, polímeros de poliuretano terminados en polihidroxi, compuestos de fósforo que contienen polihidroxilo y aductos de óxido de alquileo de tioéteres polihídricos, acetales que incluyen poliacetales, polioles y tioles alifáticos y aromáticos que incluyen politioéteres, amonio y aminas que incluyen aminas aromáticas, alifáticas y heterocíclicas que incluyen poliaminas además de mezclas de los mismos. Los aductos de óxido de alquileo de compuestos que contienen dos o más diferentes grupos en las clases definidas anteriormente pueden usarse también como aminoalcoholes que contienen un grupo amino y un grupo hidroxilo. Además, pueden usarse aductos de alquileo de compuestos que contienen un grupo --SH y un grupo --OH además de los que contienen un grupo amino y un grupo --SH. Poliéter polioles ejemplares, empleados como el polioliol en la práctica de esta invención, incluyen polialquileo poliéter polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol y dietilenglicol. Alcoholes ejemplares que se emplean ventajosamente como iniciador en la fabricación del poliéter polioliol incluyen, aunque no se limitan a, metanol, etanol, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, hexano-1,2,6-triol, α -metilglucósido, pentaeritritol y sorbitol. También están incluidos en el término "alcohol" compuestos derivados del fenol tal como 2,2-(4,4'-hidroxifenil)propano, normalmente conocido como bisfenol A; azúcares tales como sacarosa, glucosa, fructosa y similares. Óxidos de alquileo ilustrativos que se emplean ventajosamente en la preparación del poliéter polioliol incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno y copolímeros aleatorios o en bloque de dos o más de estos óxidos; glicidol; glicidiléteres o tioéteres tales como metilglicidiléteres, t-butilglicidiléter y fenilglicidiléter. Los poliéster polioles son productos de reacción de ácidos policarboxílicos y alcoholes, particularmente alcoholes polihídricos. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido tápsico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido α -hidromucónico, ácido β -hidromucónico, ácido α -butil- α -etil-glutárico, ácido α,β -diethylsuccínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hemimelítico y ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico. Puede usarse cualquier alcohol adecuado que incluye tanto alifático como aromático. Ejemplos de alcoholes adecuados son los alcoholes polihídricos descritos anteriormente. También están incluidos en el término "alcohol polihídrico" los compuestos derivados del fenol tal como 2,2-(4,4'-hidroxifenil)propano, normalmente conocido como bisfenol A; poliacetona polioles y similares.

Otros polioles adecuados empleados incluyen, aunque no están limitados a, polialquileo poliaminas tal como etilendiamina; aminoalcoholes tal como aminoetanol; ésteres de ácidos fosfórico, sulfónico y bórico; polímeros parecidos a celulosa tal como almidón y metilcelulosa; péptidos y polipéptidos; resinas de metilol tales como urea-formaldehído y melaminaformaldehído; lactona polioles preparados haciendo reaccionar una lactona tal como ϵ -caprolactona o una mezcla de ϵ -caprolactona y un óxido de alquileo con un iniciador polifuncional tal como un alcohol polihídrico, una amina o un aminoalcohol. En una realización, los polialquilenéter dioles pueden ser etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina etoxilada, poliéter dioles de óxido de etileno y/u óxido de propileno. El isocianato particular y el compuesto de hidrógeno activo además de cantidades de los mismos a emplear en la práctica de esta invención dependen de la aplicación de uso final particular deseada. Dichas elecciones están en la técnica a la que se dirige dicho uso final.

Además del isocianato, hidrógeno activo y sistema catalítico de trimerización descritos anteriormente, se incluyen a menudo de forma ventajosa otros ingredientes tales como tensioactivos y agentes de soplado.

Además de los ingredientes mencionados anteriormente de la formulación de espuma FIR, pueden emplearse otras sustancias tales como tensioactivos, agentes de soplado, rellenos, tintes, pigmentos, agentes de reticulado, extensores de cadena, agentes retardantes de llama y agentes supresores de humo.

El sistema catalítico de trimerización según la actual invención es útil en la formación de productos de espuma para aplicaciones rígidas y retardantes de llama, que normalmente necesitan un alto Índice de Isocianato. El Índice de Isocianato, como se usa en este documento, se refiere a la cantidad real de poliisocianato usado dividido por la cantidad estequiométrica teóricamente necesaria de poliisocianato necesario para hacer reaccionar todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. Para los fines de la presente invención, el Índice de Isocianato se representa por la ecuación: Índice de Isocianato=(Eq NCO/Eq de hidrógeno activo)x100, en donde Eq NCO es el número de grupos funcionales NCO en el poliisocianato y Eq de hidrógeno activo es el número de átomos de hidrógeno activo equivalentes.

Los productos de espuma que se producen con un Índice de Isocianato de 80 a 800 están en el alcance de esta invención. De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, el Índice de Isocianato es de 100 a 700, de 150 a 650, de 150 a 600, o de 180 a 500.

Los agentes de soplado incluyen, aunque no están limitados a, isobuteno, dimetiléter, agua, cloruro de metileno, acetona, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrocarburos. Ejemplos no limitantes de HFC incluyen HFC-245fa, HFC-134a, HFC-152a, HFC-227ea y HFC-365. Ejemplos ilustrativos de HCFC incluyen HCFC-141b, HCFC-22 y HCFC-123. Hidrocarburos ejemplares incluyen n-pentano, isopentano, ciclopentano y similares, o cualquier combinación de los mismos.

La cantidad de agente de soplado usado puede variar en base a, por ejemplo, el uso pretendido y la aplicación del producto de espuma y la rigidez y densidad de la espuma deseada. En la formulación de espuma y el método para preparar una espuma PIR de la presente invención, el agente de soplado está presente en cantidades de 1 a 80 partes en peso por cien partes en peso de polioliol (pphp), de 5 a 60 pphp, de 7 a 60 pphp, de 10 a 60 pphp, de 12 a 60 pphp, de 14 a 40 pphp, o de 16 a 25 pphp. Si el agua está presente en la formulación, para usar como agente de soplado o de otra forma, el agua está presente en cantidades de hasta aproximadamente 15 pphp. En otras palabras, el agua puede oscilar de 0 a 15 pphp. En otro aspecto, el agua puede oscilar de 0 a 10 pphp, de 0,1 a 10 pphp, de 0 a 8 pphp, de 0 a 6 pphp, de 0,3 a 5, o de 0,4 a 4 pphp.

Los catalizadores de uretano aceleran la reacción para formar poliuretanos, en el procedimiento de fabricación de espumas PIR. Catalizadores de uretano adecuados para usar en este documento incluyen, aunque no están limitados a, catalizadores de sal metálica, tal como organoestaños, y compuestos amina, tal como trietilendiamina (TEDA), N-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, trietilamina, N,N'-dimetilpiperazina, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, N-metildiciclohexilamina, pentametildipropilentriamina, N-metil-N'-(2-dimetilamino)-etil-piperazina, tributilamina, pentametildietilentriamina, hexametiltrietilentetramina, heptametiltetraetilpentamina, dimetilaminociclohexilamina, pentametildipropilentriamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, bis(dimetilamino)éter, tris(3-dimetilamino)propilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undeceno (DBU), o sus derivados en bloque de ácido, y similares, además de cualquier mezcla de los mismos.

Para preparar una espuma PIR de la presente invención, el catalizador de uretano puede estar presente en la formulación de 0 a 15 pphp, de 0 a 10 pphp, de 0 a 8 pphp, de 0 a 6 pphp, de 0 a 4 pphp, de 0 a 2 pphp, o de 0 a 1 pphp. En otro aspecto, el catalizador de uretano está presente de 0 a 0,8 pphp, de 0 a 0,6 pphp, de 0 a 0,4 pphp, o de 0 a 0,2 pphp.

Para preparar una espuma PIR de la presente invención, un catalizador de trimerización auxiliar opcional puede estar presente en la formulación de 0 a 15 pphp, de 0 a 10 pphp, de 0 a 8 pphp, de 0 a 6 pphp, de 0 a 4 pphp, de 0 a 2 pphp, o de 0 a 1 pphp. En otro aspecto, el catalizador de uretano está presente de 0 a 0,8 pphp, de 0 a 0,6 pphp, de 0 a 0,4 pphp, o de 0 a 0,2 pphp.

Dependiendo de las necesidades durante la fabricación de la espuma o para la aplicación de uso final del producto de espuma, diversos aditivos pueden emplearse en la formulación de espuma PIR para hacer a medida las propiedades específicas. Esto incluye, aunque no está limitado a, estabilizadores de célula, retardantes de llama, extensores de cadena, resinas epoxi, resinas acrílicas, rellenos, pigmentos o cualquiera combinación de los mismos. Se entiende que otras mezclas o materiales que se conocen en la técnica pueden incluirse en las formulaciones de espuma y están dentro del alcance de la presente invención.

Los estabilizadores de célula incluyen tensioactivos tal como organopolisiloxanos. Los tensioactivos pueden estar presentes en la formulación de espuma PIR en cantidades de 0,5 a 10 pphp, 0,6 a 9 pphp, 0,7 a 8 pphp, 0,8 a 7 pphp, 0,9 a 6 pphp, 1 a 5 pphp, o 1,1 a 4 pphp. Retardantes de llama útiles incluyen compuestos de organofósforo halogenados y compuestos no halogenados. Por ejemplo, tricloropropilfosfato (TCPP) es un retardante de llama halogenado, y éster de trietilfosfato (TEP) es un retardante de llama no halogenado. Dependiendo de la aplicación de la espuma de uso final, los retardantes de llama pueden estar presentes en la formulación de espuma en cantidades de 0 a 50 pphp, de 0 a 40 pphp, de 0 a 30 pphp o de 0 a 20 pphp. En otro aspecto, el retardante de llama está presente de 0 a 15 pphp, de 0 a 10 pphp, de 0 a 7 pphp o de 0 a 5 pphp. Los extensores de cadena tal como etilenglicol y butanodiol pueden emplearse además en la presente invención.

La presente invención proporciona además un método para preparar una espuma PIR que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo, en presencia de una cantidad efectiva del sistema catalítico de trimerización inventivo.

5 El sistema catalítico de trimerización debería estar presente en la formulación de espuma en una cantidad catalíticamente efectiva. En formulaciones de espuma PIR de la presente invención, el sistema catalítico de trimerización está presente en cantidades de 0,05 a 15 partes en peso por cien partes en peso del al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo, incluyendo la contribución en peso del diluyente del sistema catalítico, por ejemplo, dietilenglicol. En otro aspecto, el sistema catalítico de trimerización está presente en cantidades de 0,4 a 10 partes, o de 0,4 a 9 partes, o de 0,8 a 8 partes, en peso por cien partes en peso del al menos un compuesto que
10 contiene hidrógeno activo. Si el al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo es al menos un polioliol, el sistema catalítico de trimerización está presente en cantidades de 0,05 a 15 partes en peso por cien partes en peso de polioliol (pphp). En otro aspecto, la composición catalítica está presente en cantidades de 0,2 a 10 pphp; de 0,2 a 9,5 pphp, de 0,4 a 9 pphp, de 0,6 a 8,5 pphp, o de 0,8 a 8 pphp.

15 Dado el número de componentes implicados en las formulaciones PIR, hay muchos órdenes diferentes de poner en contacto o combinar los componentes, y un experto en la técnica se daría cuenta que variar el orden de adición de los componentes entra en el alcance de la presente invención. Además, el método para producir espumas PIR puede comprender además la presencia de al menos un aditivo seleccionado de al menos un estabilizador de célula, al menos un retardante de llama, al menos un extensor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos un relleno, al menos un pigmento o cualquier combinación de los mismos.

20 En un aspecto adicional de la presente invención, una premezcla de ingredientes distintos de al menos un poliisocianato pueden ponerse primero en contacto, seguido por la adición de al menos un poliisocianato. Por ejemplo, el al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo, el al menos un agente de soplado, y el sistema catalítico de trimerización inventivo, se ponen en contacto inicialmente para formar una premezcla. La premezcla se pone en contacto entonces con el al menos un poliisocianato para producir espumas PIR de acuerdo con el método de la presente invención. En un aspecto aún adicional de la presente invención, puede emplearse el mismo método,
25 en donde la premezcla comprende además al menos un catalizador de uretano. Además, la premezcla puede comprender además al menos un aditivo seleccionado de al menos un estabilizador de célula, al menos un retardante de llama, al menos un extensor de cadena, al menos una resina epoxi, al menos una resina acrílica, al menos un relleno, al menos un pigmento o cualquier combinación de los mismos.

30 Un aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar una espuma PIR que comprende (a) formar una premezcla que comprende: (i) al menos un polioliol que contiene hidrógeno activo; (ii) 10 a 80 partes en peso por cien partes en peso del polioliol (pphp) de agente de soplado; (iii) 0,5 a 10 pphp de tensioactivo; (iv) cero a 10 pphp de agua; (v) cero a 50 pphp de retardante de llama; (vi) cero a 10 pphp de catalizador de uretano; y (vii) 0,05 a 15 pphp del sistema catalítico de trimerización inventivo; y (b) poner en contacto la premezcla con al menos un poliisocianato a un Índice de Isocianato de 80 a 800.
35

En una realización, las espumas PIR de la actual invención pueden usarse como aislamiento térmico tal como espumas de aislamiento térmico de la construcción o espumas de aislamiento térmico de aparatos.

40 En otra realización, los componentes descritos anteriormente necesarios para fabricar una espuma PIR se pulverizan juntos y se mezclan en el punto de partida de la boquilla de pulverización para formar una espuma de aislamiento térmico en una pared.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, aunque no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Preparación del sistema catalítico de trimerización

Acetato de 1-etil, 2-metilimidazolio, Inventiva TCS 1

45 Una disolución 1,0 M de Cl de 1-etil,2-metilimidazolio se preparó en MeOH anhidro. A esto se añadieron 1,05 equivalentes de KOAc como un sólido. La mezcla se dejó agitar toda la noche. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita M y el filtrado se secó *al vacío* para dar acetato de 1-etil,2-metilimidazolio.

Acetato de 1,3-di-¹Butilimidazolinio, Inventiva TCS 2

50 Una disolución 1,0 M de BF₄ de 1,3-di-¹butilimidazolinio se preparó en MeOH anhidro. A esto se añadieron 1,05 equivalentes de KOAc como un sólido. La mezcla se dejó agitar toda la noche. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita M y el filtrado se secó *al vacío* para dar acetato de 1,3-di-¹butilimidazolinio.

Acetato de 1,3-diadamantilimidazolio, Inventiva TCS 3

Una disolución 1,0 M de BF₄ de 1,3-diadamantilimidazolio se preparó en MeOH anhidro. A esto se añadieron 1,05 equivalentes de KOAc como un sólido. La mezcla se dejó agitar toda la noche. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita M y el filtrado se secó *al vacío* para dar acetato de 1,3-diadamantilimidazolio.

Acetato de 1,3-diisopropilimidazolio, Inventiva TCS 4

- 5 Una disolución 1,0 M de Cl de 1,3-diisopropilimidazolio se preparó en MeOH anhidro. A esto se añadieron 1,05 equivalentes de KOAc como un sólido. La mezcla se dejó agitar toda la noche. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita M y el filtrado se secó *al vacío* para dar acetato de 1,3-diisopropilimidazolio.

Acetato de di-^tbu-imidazolio, Inventiva TCS 5

- 10 A un matraz de 1 L se añadió paraformaldehído (10,0 g, 333 mmoles) y 300 ml de tolueno. Por medio de un embudo de adición, se añadió en gotas ^tBuNH₂ (24,35 g, 333 mmoles) a temperatura ambiente. Después de la adición, la disolución se calentó justo hasta que se alcanzó la homogeneidad. La disolución resultante se enfrió en un baño de hielo y se añadió más ^tBuNH₂ (24,35 g, 333 mmoles) en gotas. Manteniendo la reacción en el baño de hielo, se añadió ácido acético (20,0 g, 333 mmoles) por medio de un embudo de adición. Después que la reacción se dejó calentar a temperatura ambiente, se añadieron en gotas 48,3 g de glioxal (40 por ciento en peso en agua, 333 mmoles). Dos fases estaban presentes. La reacción se calentó toda la noche a 40°C. Después de enfriar a ~ 25°C, las fases se separaron y la fase acuosa se lavó dos veces con 25 ml de éter. La desvolatilización de la fase acuosa proporcionó 68,0 g (85,0 por ciento) de acetato de Di-^tBu-imidazolio como un sólido tostado/marrón.

Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, Inventiva TCS 6

- 20 Una disolución 1,0 M de Cl de 1-butil-3-metilimidazolio se preparó en MeOH anhidro. A esto se añadieron 1,05 equivalentes de KOAc como un sólido. La mezcla se dejó agitar toda la noche. La mezcla de reacción se filtró a través de una frita M y el filtrado se secó *al vacío* para dar acetato de 1-butil-3-metilimidazolio.

Determinación de la temperatura de activación del catalizador

Ejemplo inventivo 1

- 25 Cada una de las muestras 1-6 de sistemas catalíticos de trimerización inventivos (TCS) se disolvieron en dietilenglicol y se mezclaron en PMDI durante 45 segundos a aproximadamente 25°C, y se colocaron en un recipiente de muestras DSC. La temperatura de activación del catalizador de cada muestra inventiva se midió por medio del método DSC como se describe posteriormente. La formación de trímero se confirma por medio de IR. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

- 30 Las muestras comparativas 1-3 se preparan según el mismo método que las muestras inventivas 1-6, descritas anteriormente. La temperatura de activación del catalizador de cada muestra comparativa se midió por medio del método DSC como se describe posteriormente. La formación de trímero se confirma por medio de IR. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Formación de espuma

- 35 Ejemplo inventivo 2

- 40 Las espumas inventivas se producen por medio de una Cannon HP-60 y una máquina de alta presión Hi Tech Eco-RIM. El rendimiento total de la máquina era de ~ 200 a 225 g/segundo. Las muestras de espuma se generaron usando moldes precalentados a 51,7°C, mientras la temperatura química varió entre 21 y 27°C para la siguiente formulación: una premezcla del polioli (poliéster polioli aromático, 100 phpp), el sistema catalítico de trimerización (menor que 6 phpp); retardante de llama (TCPP, 4,7 phpp), tensioactivo (1,7 phpp), catalizador de uretano (catalizador Polycat™ 5, 0,15 phpp), agente de soplado (n-pentano, 17 phpp) y agua. Suficiente isocianato (MDI polimérico) y la premezcla se pusieron juntos para alcanzar el Índice de Isocianato deseado (por ejemplo, 270 o 500). El contenido en trímero de la espuma inventiva 1 se mide por medio de espectroscopia ATR-FTIR, y los resultados se muestran en la Fig. 1.

- 45 Ejemplo comparativo 2

- 50 Las espumas comparativas se producen por medio de una Cannon HP-60 y una máquina de alta presión Hi Tech Eco-RIM. El rendimiento total de la máquina era de ~ 200 a 225 g/segundo. Las muestras de espuma se generaron usando moldes precalentados a 51,7°C, mientras la temperatura química varió entre 21 y 27°C para la siguiente formulación: una premezcla del polioli (poliéster polioli aromático, 100 phpp), catalizador DABCO TMR-2 (menor que 6 phpp); retardante de llama (TCPP, 4,7 phpp), tensioactivo (1,7 phpp), catalizador de uretano (catalizador Polycat™ 5, 0,15 phpp), agente de soplado (n-pentano, 17 phpp) y agua. Suficiente isocianato (MDI polimérico) y la premezcla se pusieron juntos para alcanzar el Índice de Isocianato deseado (por ejemplo, 270 o 500). El contenido en trímero

de la espuma comparativa 1 se mide por medio de espectroscopia ATR-FTIR, y los resultados se muestran en la Fig. 1.

Métodos de Ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

5 Método de calorimetría de barrido diferencial

El método de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se realiza usando un DSC de muestra dual TA 2920. Las muestras se hacen marchar en recipientes DSC de aluminio sellados herméticamente que tienen agujeros hechos en las tapas para permitir la ventilación de gases. La carga de catalizador es alrededor de 1 por ciento en moles con respecto al isocianato total en 1 gramo de MDI polimérico PAPI 20. Para marchas estándar no se añade -OH adicional a la formulación excepto el que está presente en disoluciones catalíticas. Las muestras se preparan y analizan por medio del siguiente método:

1. Se añade disolución catalítica a un vial de 20 ml y la masa se graba.
2. Se añade alrededor de 1,0 g de PAPI 20 al vial y la mezcla se agita durante aproximadamente 45 segundos con una espátula recubierta de teflón.
- 15 3. Se toman dos alícuotas (1 - 10 mg) y se colocan en el fondo de recipientes DSC pesados previamente que se sellan entonces herméticamente.
4. Las muestras se colocan entonces inmediatamente en el DSC TA 2920 que contenía un recipiente parecido como la referencia.
5. Se realiza un único barrido a una velocidad de 10°C/min hasta 190°C.
- 20 6. La temperatura inicial además de la temperatura máxima de pico de la exoterma se calcula además del calor total del pico exotérmico. Las temperaturas máximas de pico pueden usarse generalmente en comparación/evaluación de catalizador ya que las temperaturas iniciales calculadas pueden diferir como mucho 3 grados en un único espectro dependiendo de la elección de puntos.
- 25 7. El instrumento se enfría al aire entonces a por debajo de 35°C antes de que se haga marchar la siguiente muestra.

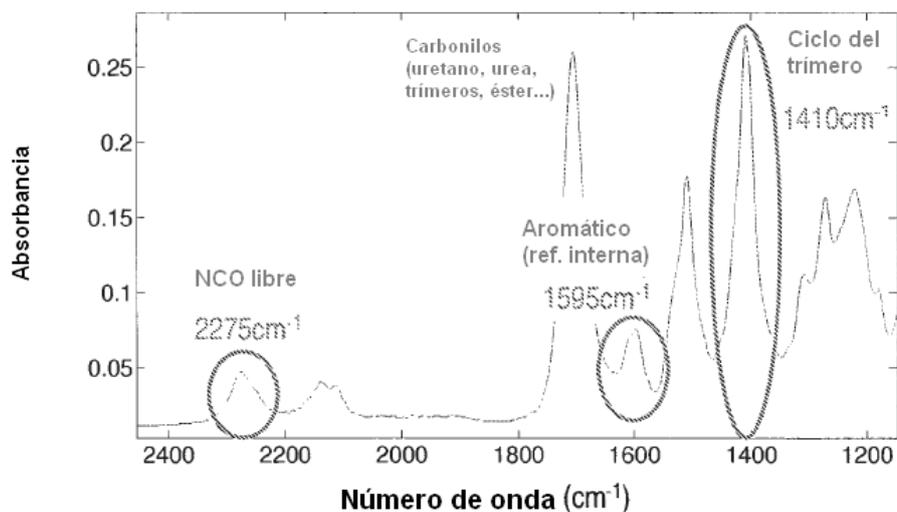
Las muestras duplicadas se hacen marchar para dar un total de cuatro espectros (2 duplicados cada uno de 2 muestras duplicadas). Dependiendo de la cantidad de -OH en la disolución de catalizador, el índice de isocianato de las "formulaciones" puede oscilar entre 1000 y 3500. A una formulación de índice 1000, 90 por ciento del isocianato inicial está disponible únicamente para la reacción de trimerización con el restante 10 por ciento estando disponible para reaccionar con los grupos hidroxilo del disolvente del catalizador. Se asume que a estos niveles, la exoterma principal sería la de la reacción de trimerización.

30 Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para el contenido de trímero

Una muestra 1" x 1" x 3" (2,54 x 2,54 x 7,62 cm) que atraviesa el espesor del panel se recoge en el centro de cada panel de espuma rígida. Cada muestra se secciona posteriormente a lo largo del espesor de 3" (7,62 cm) en lonchas de 5 mm de espesor, excepto para los bordes más externos (esto es, la piel) que se cortan a 2 - 3 mm de espesor. Las medidas por ATR-FTIR se realizan en un instrumento Nicolet Magna FTIR equipado con un accesorio de cristal de diamante Durascope 1 Bounce ATR. Típicamente, se consiguen 16 barridos en el intervalo espectral de 4000-600 cm^{-1} ; la resolución es 4 cm^{-1} , la velocidad 0,6329, y la apertura 138. Los espectros de FTIR se consiguen a cada profundidad en 6 posiciones diferentes (3 en cada sección de revestimiento a una profundidad dada) excepto para las caras exteriores, que se miden en 4 posiciones cada una.

40 Contenido de trímero

Un espectro infrarrojo por transformada de Fourier-reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) típico de una espuma PIR rígida se muestra posteriormente. El pico a 1410 cm^{-1} es específico del anillo de 6 miembros del trímero, mientras los modos de vibración de los diversos carbonilos encontrados en restos uretanos, urea, trímeros y éster aparecen todos en un único pico alrededor de 1700 cm^{-1} . El pequeño pico a 2275 cm^{-1} corresponde a grupos isocianatos libres, sin reaccionar, mientras el pico aromático a 1595 cm^{-1} se usa generalmente como una referencia interna para normalizar los datos.

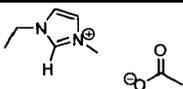
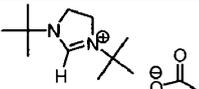
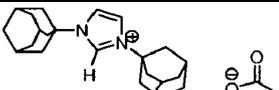


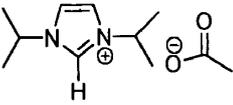
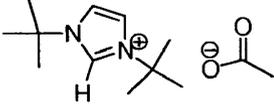
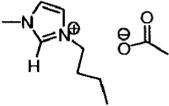
Asignaciones de ATR-FTIR - espectro típico

5 La altura del pico de NCO (~2275 cm⁻¹) normalizada por la altura del pico aromático (~1595 cm⁻¹) indica típicamente la cantidad de los grupos isocianato sin reaccionar en la espuma, mientras la altura del pico de trimero (~1410 cm⁻¹), de nuevo normalizado por la altura del pico aromático indica típicamente la cantidad de especies de trimero de isocianurato en el panel de espuma. Para determinar el perfil del contenido en trimero a través de la profundidad de cada panel, se recoge una muestra, se hace lonchas y se consiguen espectros FTIR según el método descrito anteriormente. Las relaciones de picos a una profundidad dada se promedian y la desviación estándar representa la extensión de los valores de la relación de picos sobre diversas posiciones a una profundidad dada en la muestra. Estas cantidades ilustran la distribución - o perfil de profundidad - de grupos isocianato sin reaccionar y los trimeros de isocianurato a través de la profundidad del panel.

10

Tabla 1

Muestra	Sistema catalítico	DSC T _{max} (°C)
Comp. 1	KOAc	152
Comp. 2	DABCO TMR	75
Comp. 3	TOYOCAT TRX	84
Comp. 4	Curithane 52	93 y 122
Inventiva TCS 1		71
Inventiva TCS 2		66
Inventiva TCS 3		59

Muestra	Sistema catalítico	DSC T _{max} (°C)
Inventiva TCS 4		62
Inventiva TCS 5		60
Inventiva TCS 6		64

REIVINDICACIONES

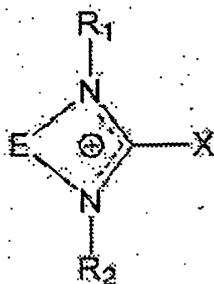
1. Un sistema catalítico de trimerización que comprende:

un catión imidazolio o imidazolinio; y

un anión que induce el trímero de isocianato;

5 en donde dicho sistema catalítico de trimerización tiene una temperatura de activación de trimerización en el intervalo de igual a o menor que 73°C como se determina por calorimetría por barrido diferencial (DSC) a una velocidad de 10°C/min. y

en donde dicho catión de imidazolio o imidazolinio tiene la siguiente estructura



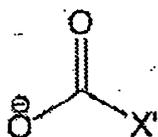
10 en donde E es unión insaturada C₂ o C₆; en donde X se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, P, Si, N y cualquier combinación de los mismos; en donde R₁ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, Si y cualquier combinación de los mismos; en donde R₂ se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, Si y cualquier combinación de los mismos.

15 2. El sistema catalítico de trimerización según la reivindicación 1, en donde dicho catión de imidazolio o imidazolinio es catión de tetraetilimidazolio o imidazolinio o catión de tetrabutylimidazolio o imidazolinio.

3. El sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde dicho anión que induce el trímero de isocianato se selecciona del grupo que consiste en carboxilato, carbonato, fenóxido, amida, amidinato, imidas, fosfuros, tiocianato, tioisocianato, isocianato, cianato y fluoruro.

20 4. El sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde dicho anión que induce el trímero de isocianato se selecciona del grupo que consiste en carboxilato, carbonato, fenóxido y fluoruro.

5. El sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dicho anión que induce el trímero de isocianato es carboxilato que tiene la siguiente estructura:



25 en donde X' se selecciona del grupo que consiste en H, C₁-C₁₈, alifático, aromático, cíclico, acíclico, acilo y derivados de los mismos.

6. El sistema catalítico de trimerización según la reivindicación 5, en donde dicho carboxilato se selecciona del grupo que consiste en formiato, acetato, octanoato, 2-etilhexanoato, benzoato y derivados sustituidos de los mismos.

7. El sistema catalítico de trimerización según la reivindicación 6, en donde dicho anión que induce el trímero de isocianato es acetato.

30 8. El sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dicho sistema catalítico de trimerización es tetrabutylimidazolio o imidazolinio o acetato de tetrafenylimidazolio o imidazolinio.

9. Una formulación precursora que comprende:

al menos 25 por ciento en peso de polioli, en base al peso de la formulación precursora;

35 menor que o igual a 15 por ciento en peso de un sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en base al peso de la formulación precursora; y

opcionalmente uno o más tensioactivos, uno o más retardantes de llama, agua, uno o más antioxidantes, uno o más agentes de soplado auxiliares, uno o más catalizadores de uretano, uno o más catalizadores de trimerización auxiliares o combinaciones de los mismos.

10. Un procedimiento para la trimerización de isocianatos que comprende las etapas de:

- 5 proporcionar uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos;
proporcionar un sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-8;
trimerizar dicho uno o más monómeros en presencia de dicho catalizador de trimerización;
formar así uno o más trímeros de isocianurato.

- 10 11. Un procedimiento para formar una espuma rígida de poliisocianurato/poliuretano que comprende las etapas de:

proporcionar uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y una mezcla de cualquiera de los mismos;
proporcionar polioli;
proporcionar un sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-8;

- 15 opcionalmente proporcionar uno o más tensioactivos, uno o más retardantes de llama, agua, uno o más antioxidantes, uno o más agentes de soplado auxiliares, uno o más catalizadores de uretano, uno o más catalizadores de trimerización auxiliares o combinaciones de los mismos;

- 20 poner en contacto dichos uno o más monómeros, y dicho polioli, y opcionalmente dichos uno o más tensioactivos, y opcionalmente dichos uno o más retardantes de llama, y opcionalmente dicha agua, y opcionalmente dichos uno o más antioxidantes, y opcionalmente dichos uno o más agentes de soplado auxiliares en presencia de dicho sistema catalítico de trimerización y opcionalmente dichos uno o más catalizadores de uretano, y opcionalmente dichos uno o más catalizadores de trimerización auxiliares;

formar así dicha espuma rígida de poliisocianurato/poliuretano.

12. Una espuma rígida de poliisocianurato/poliuretano que comprende el producto de reacción de:

- 25 uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en un isocianato, un diisocianato, un triisocianato, isocianato oligomérico, una sal de cualquiera de los mismos y

- 30 una mezcla de cualquiera de los mismos con polioli en presencia de un sistema catalítico de trimerización según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, y opcionalmente uno o más tensioactivos, opcionalmente uno o más retardantes de llama, opcionalmente agua, opcionalmente uno o más antioxidantes, opcionalmente uno o más agentes de soplado auxiliares, opcionalmente uno o más catalizadores de uretano adicionales, y

opcionalmente uno o más catalizadores de trimerización auxiliares u opcionalmente combinaciones de los mismos.

13. La espuma rígida de poliisocianurato/poliuretano según la reivindicación 12,

- 35 en donde dicha espuma de poliisocianurato/poliuretano tiene una relación de trímero de poliisocianurato (Abs_{1410}/Abs_{1595}) de al menos 5 a una profundidad de 12 mm desde la superficie elevada de la espuma rígida, medida por medio de espectroscopia ATR-FTIR.

14. La espuma rígida de poliisocianurato según cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en donde dicha espuma se usa como aislante térmico.

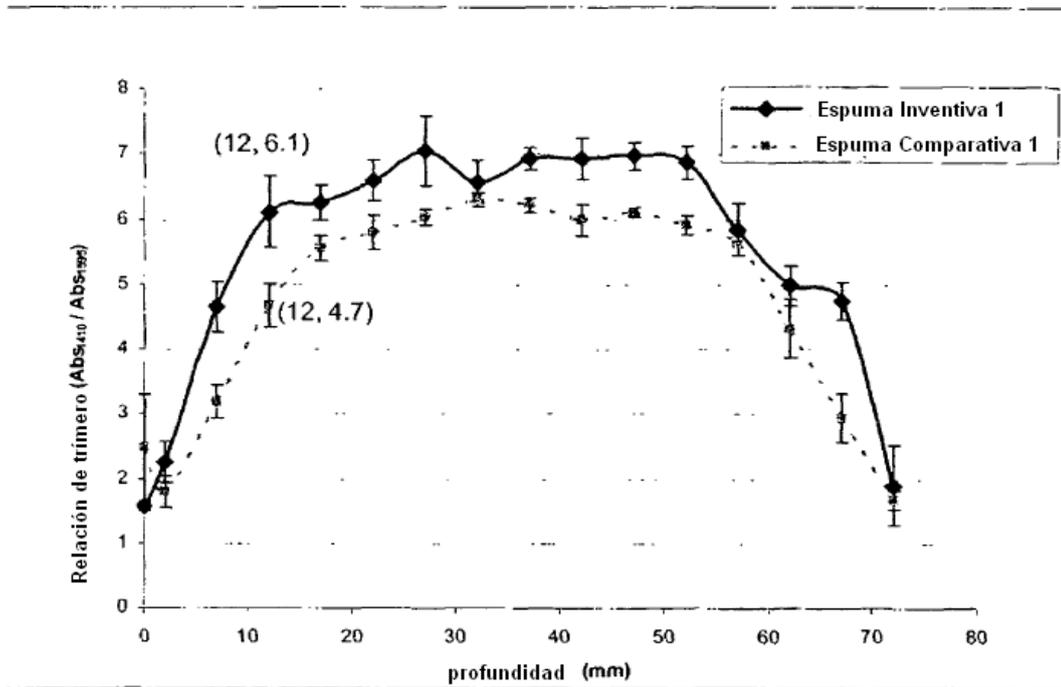


Fig. 1