

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 387**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)
C07C 17/08 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2008 E 08837930 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2197934**

54 Título: **Tensioactivos no de silicona para espuma de poliuretano o de poliisocianurato que contiene olefinas halogenadas como agentes de soplado**

30 Prioridad:

12.10.2007 US 979477 P
30.09.2008 US 241638

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

WILLIAMS, DAVID J y
VANDERPUY, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 546 387 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

Tensioactivos no de silicona para espuma de poliuretano o de poliisocianurato que contiene olefinas halogenadas como agentes de soplado

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional en trámite con la presente serie número 60/979.477, 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 de poliisocianurato, y a métodos para la preparación de las mismas. Más particularmente, la invención se refiere a espumas rígidas de poliuretano y de poliisocianurato y a métodos de su preparación, espumas las cuales se caracterizan por una estructura de celda uniforme fina y poco o ningún colapso de la espuma. Las espumas se producen con un poliisocianato orgánico y una composición de premezcla de poliol que comprende una combinación de un agente de soplado, que es preferiblemente una hidrohalelefina, un poliol, un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona, y un catalizador de amina terciaria.

Descripción de la técnica relacionada

- 20 La clase de espumas conocidas como espumas de poliuretano o de poliisocianurato rígidas de baja densidad tiene utilidad en una amplia variedad de aplicaciones de aislamiento, incluyendo sistemas de techumbre, paneles de edificios, aislamiento de la cubierta de edificios, frigoríficos y congeladores. Un factor crítico en la aceptación comercial a gran escala de espumas rígidas de poliuretano ha sido su capacidad para proporcionar un buen equilibrio de propiedades. Se sabe que las espumas rígidas de poliuretano y de poliisocianurato proporcionan un aislamiento térmico espectacular, excelentes propiedades de resistencia al fuego, y propiedades estructurales superiores a densidades razonablemente bajas. La industria de la espuma ha usado históricamente agentes de soplado fluorocarbonados líquidos debido a su facilidad de uso en las condiciones de procesamiento. Los fluorocarbonos no actúan solamente como agentes de soplado en virtud de su volatilidad, sino también son encapsulados o arrastrados en la estructura de celda cerrada de la espuma rígida, y son los contribuyentes principales a las propiedades de baja conductividad térmica de las espumas rígidas de poliuretano. El uso de un fluorocarbono como el agente de expansión o de soplado comercial preferido en aplicaciones de espumas aislantes se basa en parte en el factor k resultante asociado con la espuma producida. El factor k se define como la tasa de transferencia de energía calorífica por conducción a través de un pie cuadrado de un material homogéneo de una pulgada de grosor en una hora, en el que hay una diferencia de un grado Fahrenheit perpendicularmente a lo largo de las dos superficies del material. Puesto que la utilidad de las espumas de tipo poliuretánico de celdas cerradas se basa, en parte, en sus propiedades de aislamiento térmico, sería ventajoso identificar materiales que produzcan espumas con un factor k más bajo.

- 35 Se sabe en la técnica cómo producir espumas rígidas de poliuretano y de poliisocianurato haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol en presencia de un agente de soplado, un catalizador, un tensioactivo y opcionalmente otros ingredientes. Los agentes de soplado incluyen hidrocarburos, fluorocarbonos, clorocarbonos, fluoroclorocarbonos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas, o materiales que generan CO₂. Por ejemplo, el documento US-A-2007/0100009 describe un gran número de fluorocarbonos, hidrofluorocarbonos y versiones que contienen bromo de tales compuestos, que se pueden usar como agentes de soplado para uso en la preparación de espumas. Se genera calor cuando el poliisocianato reacciona con el poliol, y volatiliza el agente de soplado contenido en la mezcla líquida, formando de ese modo burbujas en ella. A medida que transcurre la reacción de polimerización, la mezcla líquida se convierte en un sólido con celdas, que atrapa al agente de soplado en las celdas de la espuma. Si en la composición espumante no se usa un tensioactivo, las burbujas pasan simplemente a través de la mezcla líquida sin formar una espuma, o formando una espuma con celdas irregulares grandes, haciéndola inútil. Los agentes de soplado preferidos tienen un bajo potencial de calentamiento global. Entre éstos están las hidrohalelefina, incluyendo hidrohalelefina (HFOs) de las cuales trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) es de particular interés, e hidroclorofluorolefinas (HFCOs) de las cuales 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd). Los procedimientos para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se describen en las patentes de EE.UU. 7.230.146 y 7.189.884. Los procedimientos para la fabricación de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se describen en las patentes de EE.UU. 6.844.475 y 6.403.847.

- 55 En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para las espumas de poliuretano o de poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Lo más típicamente, la formulación de espuma se premezcla en dos componentes. El poliisocianato y las materias primas compatibles con isocianato opcionales comprenden el primer componente, habitualmente denominado como el componente "A". Un poliol o mezcla de polioles, tensioactivo, catalizador, agente de soplado, y otros componentes reactivos y no reactivos con isocianato comprenden el segundo componente, habitualmente denominado como el componente "B". En consecuencia, las espumas de poliuretano o de poliisocianurato se preparan fácilmente juntando los componentes de los lados A y B

ya sea por mezclamiento a mano para preparaciones pequeñas y, preferiblemente técnicas de mezclamiento con máquina para formar bloques, losas, laminados, paneles para verter en el sitio u otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas, y similares. Opcionalmente, se pueden añadir a la cabeza de la mezcla o al sitio de reacción otros ingredientes tales como retardantes de la llama, colorantes, agentes de soplado auxiliares, y otros polioles. Lo más conveniente, sin embargo, todos ellos se incorporan en un componente B.

Una deficiencia de los sistemas bicomponentes, especialmente aquellos que usan ciertas hidrohaloolefinas, incluyendo HFO-1234ze y HFCO-1233zd, es la vida útil de la composición del lado B. Normalmente, cuando se produce una espuma juntando los componentes de los lados A y B, se obtiene una buena espuma. Sin embargo, si la composición de premezcla de polioliol está envejecida, antes del tratamiento con el poliisocianato, las espumas son de menor calidad, e incluso pueden colapsar durante la formación de la espuma.

Ahora se ha encontrado que el origen del problema es la reacción de ciertos catalizadores amínicos con ciertas hidrohaloolefinas, incluyendo HFO-1234ze y HFCO-1233zd, que da como resultado una descomposición parcial del agente de soplado. Se ha encontrado que, tras la descomposición del agente de soplado, el peso molecular de los tensioactivos de silicona habituales se ve alterado de forma perjudicial, conduciendo a una mala estructura de la espuma.

Aunque es posible resolver el problema separando el agente de soplado, el tensioactivo y el catalizador, por ejemplo añadiendo el agente de soplado, el catalizador amínico, o el tensioactivo al poliisocianato (componente "A"), o introduciendo el agente de soplado, el catalizador amínico, o el tensioactivo usando una corriente distinta del componente "A" o "B", una solución preferida es aquella que no requiera la reformulación o un cambio en la forma en la que se obtienen las espumas. Ahora se ha encontrado que un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona no es alterado de forma perjudicial por los agentes de soplado, tales como hidrohaloolefinas, incluyendo trans HFO-1234ze y HFCO-1233zd, de manera que se pueden producir espumas de buena calidad incluso si la mezcla de polioliol se ha envejecido.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona una composición de premezcla de polioliol que comprende una combinación de un agente de soplado, un polioliol, un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona, y un catalizador de amina terciaria, en la que 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 hidrohaloolefina comprende al menos un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono.

La invención también proporciona un método para formar una composición de premezcla de polioliol que comprende combinar un agente de soplado, un polioliol, un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona, y un catalizador de amina terciaria, en la que 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 hidrohaloolefina comprende al menos un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono.

La invención también proporciona una composición espumable que comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y la composición de premezcla.

La invención proporciona además un método para preparar una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, que comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con la composición de premezcla de polioliol.

El componente de agente de soplado comprende una hidrohaloolefina como se define anteriormente, preferiblemente que comprende al menos uno de 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.

Las hidrohaloolefinas preferidas incluyen de forma no exclusiva trifluoropropenos, tetrafluoropropenos tales como (HFO-1234), pentafluoropropenos tales como (HFO-1225), clorotrifluoropropenos tales como (HFO-1233), clorodifluoropropenos, clorotetrafluoropropenos, y combinaciones de estos. Más preferidos que los compuestos de la presente invención son los compuestos de tetrafluoropropeno, pentafluoropropeno, y clorotrifluoropropeno en los que el carbono terminal insaturado no tiene 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, 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc); 1,1,1,2-tetrafluoropropeno 1,1,1,3,3,3-hexafluorobut-2-eno, y 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 cualesquiera y todos los isómeros estructurales, isómeros geométricos, o estereoisómeros de cada uno de estos.

- Las hidrohaloolefinas preferidas tienen un potencial de calentamiento global (GWP) no mayor que 150, más preferiblemente no mayor que 100, o incluso más preferiblemente no mayor que 75. Como se usa aquí, "GWP" se mide con respecto 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 y Monitoring Project". Las hidrohaloolefinas preferidas también tienen preferiblemente un potencial de agotamiento del ozono (ODP) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02, e incluso más preferiblemente alrededor de cero. Como se usa aquí, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research y Monitoring Project".
- Los agentes de soplado opcionales preferidos incluyen de forma no exclusiva agua, ácido fórmico, ácidos orgánicos que producen CO₂ cuando reaccionan con un isocianurato; 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; 1,1,1,3,3,3-pentafluorobutano; 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano; triclorofluorometano; 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 de agente de soplado está presente habitualmente en la composición de premezcla de polioliol en una cantidad de alrededor de 1% en peso a alrededor de 30% en peso, preferiblemente de alrededor de 3% en peso a alrededor de 25% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 5% en peso a alrededor de 25% en peso, por peso de la composición de premezcla de polioliol. Cuando están presentes tanto una hidrohaloolefina como un agente de soplado opcional, el componente de hidrohaloolefina está presente habitualmente en el componente de agente de soplado en una cantidad de alrededor de 5% en peso a alrededor de 90% en peso, preferiblemente de alrededor de 7% en peso a alrededor de 80% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 10% en peso a alrededor de 70% en peso, por peso del componente de agente de soplado; y el agente de soplado opcional está presente habitualmente en el componente de agente de soplado en una cantidad de alrededor de 95% en peso a alrededor de 10% en peso, preferiblemente de alrededor de 93% en peso a alrededor de 20% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 90% en peso a alrededor de 30% en peso, por peso del componente de agente de soplado.
- El componente de polioliol, que incluye mezclas de polioles, puede ser cualquier polioliol que reaccione de una manera conocida con un isocianato para preparar una espuma de poliuretano o de poliisocianurato. Los 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 metilglucósido; un poliésterpolioliol aromático; glicerol; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; copolímeros de injerto de polieterpolioles con un polímero vinílico; un copolímero de un polieterpolioliol con una poliurea; uno o más de (a) condensados con uno o más de (b):
- (a) glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilolpropano, etilendiamina, 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 de polioliol está presente habitualmente en la composición de premezcla de polioliol en una cantidad de alrededor de 60% en peso a alrededor de 95% en peso, preferiblemente de alrededor de 65% en peso a alrededor de 95% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 70% en peso a alrededor de 90% en peso, por peso de la composición de premezcla de polioliol.
- La composición de premezcla polioliol contiene además un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona. En una realización preferida, el componente tensioactivo tiene 0% de tensioactivo de silicona. En una realización preferida, el componente tensioactivo tiene 100% de tensioactivo no de silicona. El componente tensioactivo se usa para formar una espuma a partir de una mezcla, así como para controlar el tamaño de las burbujas de la espuma de manera que se obtenga una espuma de una estructura de celda deseada. Preferiblemente, se desea una espuma con pequeñas burbujas o celdas en ella de tamaño uniforme, puesto que tienen las propiedades físicas más deseables tales como resistencia a la compresión y conductividad térmica. También, es importante tener una espuma con celdas estables que no colapsen antes de formar la espuma o durante la espumación. Los tensioactivos no de silicona útiles incluyen tensioactivos no de silicona no iónicos, tensioactivos no de silicona aniónicos, tensioactivos no de silicona catiónicos, tensioactivos no de silicona anfóteros, tensioactivos no de silicona semipolares, tensioactivos no de silicona bipolares, y combinaciones de los mismos.
- Los tensioactivos aniónicos útiles incluyen el producto de reacción sulfúrico orgánico que tiene en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene de alrededor de 8 a alrededor de 22 átomos de carbono y un grupo éster de ácido sulfónico o de ácido sulfúrico, o mezclas de los mismos. Los ejemplos son los alquilsulfatos, especialmente los obtenidos sulfatando los alcoholes superiores que tienen 8-18 átomos de carbono producidos a partir de los glicéridos de aceite de sebo o de coco; y también se pueden usar alquilbencenosulfonatos, en los que el grupo alquilo contiene de alrededor de 9 a alrededor de 14 átomos de carbono, en configuración de cadena lineal o de cadena ramificada, alquilbencenosulfonatos de cadena lineal, en los que el promedio de los grupos alquilo es alrededor de 13 átomos de carbono, alquilbencenosulfonatos de cadena ramificada de C₁₁-C₁₄. Otros compuestos

tensioactivos aniónicos incluyen aquí los alquil gliceril éter sulfonatos, especialmente aquellos éteres de alcoholes superiores derivados de aceite de sebo y de coco; sulfonatos y sulfatos de monoglicéridos de ácidos grasos de aceite de coco; y sulfatos de éteres de óxido de etileno con alquilfenol que contienen alrededor de 1 a alrededor de 10 unidades de óxido de etileno por molécula, y en los que los grupos alquilo contienen alrededor de 8 a alrededor de 12 átomos de carbono. Otros tensioactivos aniónicos útiles aquí incluyen los ésteres de ácidos grasos α -sulfonados que contienen de alrededor de 6 a 20 átomos de carbono en el grupo éster; ésteres de 2-aciloxialcano-1-sulfónicos que contienen de alrededor de 2 a 9 átomos de carbono en el grupo acilo y de alrededor de 9 a alrededor de 23 átomos de carbono en el resto de alcano; alquiletersulfatos que contienen de alrededor de 10 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo y de alrededor de 1 a 30 moles de óxido de etileno; olefinsulfonatos que contienen de alrededor de 12 a 24 átomos de carbono; y β -alquiloalcanosulfonatos que contienen de alrededor de 1 a 3 átomos de carbono en el grupo alquilo y de alrededor de 8 a 20 átomos de carbono en el resto de alcano. También se pueden usar aquí tensioactivos aniónicos basados en los ácidos grasos superiores que contienen de alrededor de 8 a alrededor de 24 átomos de carbono, y preferiblemente de alrededor de 10 a alrededor de 20 átomos de carbono, y los jabones de coco y de sebo. Los tensioactivos orgánicos aniónicos solubles en agua útiles aquí incluyen alquilbencenosulfonatos lineales que contienen de alrededor de 10 a alrededor de 18 átomos de carbono en el grupo alquilo; alquilbencenosulfonatos ramificados que contienen de alrededor de 10 a alrededor de 18 átomos de carbono en el grupo alquilo; los alquilsulfatos del intervalo de sebo; los alquilglicerilsulfonatos del intervalo de coco; alquiletersulfatos (etoxilados), en los que el resto alquilo contiene de alrededor de 12 a 18 átomos de carbono, y en los que el grado medio de etoxilación varía entre 1 y 12, especialmente 3 a 9; los productos de condensación sulfatados de alcohol de sebo con de alrededor de 3 a 12, especialmente 6 a 9, moles de óxido de etileno; y olefinasulfonatos que contienen de alrededor de 14 a 16 átomos de carbono. Los aniónicos preferidos para uso aquí incluyen los alquilbencenosulfonatos de C_{10} - C_{14} lineales; los alquilbencenosulfonatos de C_{10} - C_{14} ramificados; los alquilsulfatos de sebo; los alquilgliceriletersulfonatos de coco; los productos de condensación sulfatados de alcoholes de sebo de C_{10} - C_{18} mixtos con de alrededor de 1 a alrededor de 14 moles de óxido de etileno; y las mezclas de ácidos grasos superiores que contienen de 10 a 18 átomos de carbono. Cualquiera de los tensioactivos aniónicos anteriores se pueden usar aquí de forma separada o como mezclas. Los alcarilsulfonatos de C_{10} - C_{14} pueden comprender alquilbencenosulfonatos, alquiltoluenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos y alquilpolibencenoidesulfonatos.

Los tensioactivos no iónicos se pueden preparar mediante una variedad de métodos bien conocidos en la técnica. En términos generales, tales tensioactivos no iónicos se preparan típicamente condensando óxido de etileno con un resto hidrocarbílico que contiene -OH, por ejemplo un alcohol o alquilfenol, en condiciones de catálisis ácida o básica. Los tensioactivos no iónicos para uso aquí comprenden los agentes tensioactivos no iónicos típicos bien conocidos en las técnicas de detergencia. Tales materiales se pueden describir de forma sucinta como los productos de condensación de un óxido de alquileo (de naturaleza hidrófila), especialmente óxido de etileno (EO), con un compuesto hidrófobo orgánico, que tiene habitualmente naturaleza alifática o alquilaromática. La longitud del resto hidrófilo (es decir, polioxialquileo) que se condensa con cualquier compuesto hidrófobo particular se puede ajustar fácilmente para producir un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de balance entre elementos hidrófilos y lipófilos, es decir, el "HLB". El HLB de los no iónicos etoxilados usados aquí se puede determinar experimentalmente de manera bien conocida, o se puede calcular de la manera expuesta en Decker, EMULSIONS THEORY AND PRACTICE, Reinhold 1965, p. 233 y 248. Por ejemplo, el HLB de los tensioactivos no iónicos aquí se puede aproximar de forma simple mediante la expresión: $HLB = E/5$; en la que E es el porcentaje en peso de contenido de óxido de etileno en la molécula. Por supuesto, el HLB variará, para un contenido de hidrocarbilo dado, con la cantidad de óxido de etileno. Los tensioactivos no iónicos preferidos para uso en las presentes composiciones y procedimientos se caracterizan por un HLB en el intervalo de 9 a 20, lo más preferible 10 a 14.

Los ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos solubles en agua adecuados incluyen los condensados de alquilfenoles con óxido de etileno. Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquilfenoles que tienen un grupo alquilo que contiene de alrededor de 6 a 18 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o de cadena ramificada, con EO, estando presente dicho EO en cantidades de alrededor de 3 a alrededor de 25 moles de EO por mol de alquilfenol. El sustituyente alquílico en tales compuestos puede derivar, por ejemplo, de propileno, diisobutileno, octeno, o noneno polimerizado. Los ejemplos de compuestos de este tipo incluyen nonilfenol condensado con alrededor de 9,5 moles de EO por mol de nonilfenol; dodecilfenol condensado con alrededor de 12 moles de EO por mol de fenol; y dinonilfenol condensado con alrededor de 15 moles de EO por mol de fenol; y diisooctilfenol condensado con alrededor de 15 moles de EO por mol de fenol. Los productos de condensación de alcoholes alifáticos con óxido de etileno son otro tipo de tensioactivo no iónico usado aquí. La cadena alquímica del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, y generalmente contiene de alrededor de 8 a alrededor de 22, preferiblemente 9 a 16, átomos de carbono. Los alcoholes pueden ser primarios, secundarios, o terciarios. Los ejemplos de tales alcoholes etoxilados incluyen el producto de condensación de alrededor de 6 moles de EO con 1 mol de tridecanol; alcohol miristílico condensado con alrededor de 10 moles de EO por mol de alcohol miristílico; el producto de condensación de EO con alcohol graso de coco, en el que el alcohol de coco es principalmente una mezcla de alcoholes grasos con cadenas alquímicas que varían de 10 a alrededor de 14 átomos de carbono de longitud, y en el que el condensado contiene alrededor de 6 moles de EO por mol de alcohol total; y el producto de condensación de alrededor de 9 moles de EO con el alcohol de coco descrito anteriormente. De forma similar, también son útiles aquí los etoxilatos $(EO)_6$ a $(EO)_{11}$ de alcohol de sebo. Los productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formada mediante la condensación de óxido de propileno con propilenglicol

constituyen otro tipo de tensioactivo no iónico. La porción hidrófoba de estos compuestos tiene un peso molecular de alrededor de 1500 a 18000, y, por supuesto, presenta insolubilidad en agua. La adición de restos de poli-EO a esta porción hidrófoba tiende a incrementar la solubilidad en agua de la molécula como un todo, y el carácter líquido del producto se retiene hasta el punto en el que el contenido de EO es alrededor de 50% del peso total del producto de condensación. Los productos de condensación de óxido de etileno con el producto que resulta de la reacción de óxido de propileno y etilendiamina son otro tipo de tensioactivo no iónico útil aquí. La "base" hidrófoba de estos productos de condensación consiste en el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno en exceso, teniendo dicha base un peso molecular de alrededor de 2500 a alrededor de 3000. Este compuesto básico se condensa después con EO hasta el grado en el que el producto de condensación contiene de alrededor de 40 a alrededor de 80% en peso de poli-EO y tiene un peso molecular de alrededor de 5.000 a alrededor de 11.000. Los tensioactivos no iónicos aquí incluyen los condensados de EO₁-EO₂₀ de alcoholes primarios y secundarios de C₉ a C₁₈; los condensados de alcoholes primarios son los más preferidos. Los ejemplos específicos no limitantes de tensioactivos no iónicos de este tipo son los siguientes (las abreviaturas usadas para los tensioactivos no iónicos, por ejemplo C₁₄(EO)₆, son estándar para tales materiales, y describen el contenido de carbono de la porción lipófila de la molécula y el contenido de óxido de etileno de la porción hidrófila): n-C₁₄H₂₉(EO)₅; n-C₁₄H₂₉(EO)₆; n-C₁₄H₂₉(EO)₇; n-C₁₄H₂₉(EO)₁₀; n-C₁₅H₃₁(EO)₆; n-C₁₅H₃₁(EO)₇; 2-C₁₅H₃₁(EO)₇; n-C₁₅H₃₁(EO)₈; 2-C₁₅H₃₁(EO)₈; n-C₁₅H₃₁(EO)₉; 2-C₁₅H₃₁(EO)₉; n-C₁₆H₃₃(EO)₉; y 2-C₁₆H₃₃(EO)₉. También son útiles aquí las mezclas de los tensioactivos no iónicos anteriores. Se apreciará que el grado de etoxilación en los no iónicos enunciados aquí puede variar en cierto modo, en tanto que se produzcan grados fraccionados medios de etoxilación.

Los tensioactivos no de silicona no iónicos particularmente útiles incluyen sales de ácidos sulfónicos, tales como sales de metales alcalinos y ácidos grasos, sales de amonio de ácidos grasos, tales como ácido oleico, ácido esteárico, ácido dodecylbencenodisulfónico, ácido dinaftilmetanodisulfónico, ácido ricinoleico, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino, ésteres de ácido ricinoleico, aceite de rojo de Turquía, aceite de cacahuete, parafinas y alcoholes grasos, y combinaciones de los mismos. Los tensioactivos no de silicona útiles para uso en la preparación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato están disponibles bajo un número de marcas comerciales conocidas por los expertos en la técnica. Se ha encontrado que tales materiales son aplicables a lo largo de un amplio intervalo de formulaciones que permiten la formación de celdas uniformes y el atrapamiento máximo de gas para lograr estructuras de espumas de densidad muy baja. Un tensioactivo no iónico no de silicona preferido es LK-443, que está comercialmente disponible en Air Products Corporation.

Los tensioactivos catiónicos útiles pueden ser haluro de amonio cuaternario y compuestos de fosfonio análogos. Normalmente, los más eficaces son los cloruros y bromuros. Representativos de algunos de los haluros de amonio cuaternario incluyen bromuro de miristiltrimetilamonio, bromuro de lauriltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro de miristiltrimetilamonio, cloruro de lauriltrimetilamonio y cloruro de cetiltrimetilamonio.

Las composiciones y procedimientos aquí pueden emplear otros tensioactivos tales como los tensioactivos semipolares, anfólicos, y bipolares como se conocen en la técnica. Los tensioactivos semipolares útiles aquí incluyen óxidos de amina solubles en agua que contienen un resto alquílico de alrededor de 10 a 28 átomos de carbono y dos restos seleccionados del grupo que consiste en restos alquílicos y restos hidroxialquílicos que contienen de 1 a alrededor de 3 átomos de carbono; óxidos de fosfina solubles en agua que contienen un resto alquílico de alrededor de 10 a 28 átomos de carbono y dos restos seleccionados del grupo que consiste en restos alquílicos y restos hidroxialquílicos que contienen de alrededor de 1 a 3 átomos de carbono; y sulfóxidos solubles en agua que contienen un resto alquílico de alrededor de 10 a 28 átomos de carbono y un resto seleccionado del grupo que consiste en restos alquílicos e hidroxialquílicos de 1 a 3 átomos de carbono. Los tensioactivos anfólicos incluyen derivados de derivados alifáticos o alifáticos de aminas secundarias o terciarias heterocíclicas en los que el resto alifático puede ser de cadena lineal o ramificado, y en los que uno de los sustituyentes alifáticos contiene de alrededor de 8 a 18 átomos de carbono, y al menos un sustituyente alifático contiene un grupo aniónico solubilizante en agua. Los tensioactivos bipolares incluyen derivados de compuestos alifáticos de amonio cuaternario, de fosfonio y de sulfonio en los que los restos alifáticos pueden ser de cadena lineal o ramificada, y en los que uno de los sustituyentes alifáticos contiene de alrededor de 8 a 18 átomos de carbono y uno contiene un grupo aniónico solubilizante en agua. El tensioactivo no de silicona está presente habitualmente en la composición de premezcla de polioli en una cantidad de alrededor de 0,5% en peso a alrededor de 5,0% en peso, preferiblemente de alrededor de 1,0% en peso a alrededor de 4,0% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 1,5% en peso a alrededor de 3,0% en peso, por peso de la composición de premezcla de polioli.

La composición de premezcla de polioli de la invención contiene además un catalizador, que es una amina. En una realización, la amina tiene la fórmula R₁R₂N-[A-NR₃]_nR₄, en la que cada uno de R₁, R₂, R₃, y R₄ es independientemente H, un grupo alquilo de C₁ a C₈, un grupo alqueno de C₁ a C₈, un grupo alcohol de C₁ a C₈, o un grupo éter de C₁ a C₈, o R₁ y R₂ forman juntos un grupo alquilo cíclico de C₅ a C₇, un grupo alqueno cíclico de C₅ a C₇, un grupo alquilo heterocíclico de C₅ a C₇, o un grupo alqueno heterocíclico de C₅ a C₇; A es un grupo alquilo de C₁ a C₅, un grupo alqueno de C₁ a C₅, o un éter; n es 0, 1, 2, o 3.

Las aminas útiles incluyen una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria. Los catalizadores de aminas terciarias útiles incluyen de forma no exclusiva dicitclohexilmetilamina; etildiisopropilamina; dimetilciclohexilamina; dimetilisopropilamina; metilisopropilbencilamina; metilciclopentilbencilamina; isopropil-sec-butyl-trifluoroetilamina;

- di- $(\alpha$ -feniletil)amina, tri-n-propilamina, o combinaciones de las mismas. Los catalizadores de aminas secundarias útiles incluyen de forma no exclusiva dicitclohexilamina; t-butilisopropilamina; di-t-butilamina; ciclohexil-t-butilamina; di-sec-butilamina, dicitlopentilamina; di- $(\alpha$ -trifluorometiletil)amina; di- $(\alpha$ -feniletil)amina; o combinaciones de las mismas. Los catalizadores de aminas primarias útiles incluyen de forma no exclusiva: trifenilmetilamina y 1,1-di- $(\alpha$ -feniletil)-n-propilamina.
- Otras aminas útiles incluyen morfollnas, imidazoles, compuestos que contienen éter, y similares. Éstas incluyen
- dimorfolinodietiléter
- N-etilmorfolina
- N-metilmorfolina
- bis(dimetilaminoetil)éter
- imidazol
- N-metilimidazol
- 1,2-dimetilimidazol
- dimorfolinodimetiléter
- N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilentriamina
- N,N,N',N',N'',N''-pentaetildietilentriamina
- N,N,N',N',N'',N''-pentametildipropilentriamina
- bis(dietilaminoetil)éter
- bis(dimetilaminopropil)éter.
- Se prefieren aminas terciarias. Las aminas terciarias útiles incluyen de forma no exclusiva dicitclohexilmetilamina; etildiisopropilamina; dimetilciclohexilamina; dimetilisopropilamina; metilisopropilbencilamina; metilciclopentilbencilamina; isopropil-sec-butyl-trifluoroetilamina; dietil- $(\alpha$ -feniletil)amina, tri-n-propilamina, o combinaciones de las mismas.
- Las aminas preferidas incluyen: N,N-dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilentriamina, 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano (DABCO), y trietilamina.
- El catalizador de amina está presente habitualmente en la composición de premezcla de poliol en una cantidad de alrededor de 0,1% en peso a alrededor de 3,5% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,2% en peso a alrededor de 3,0% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 0,5% en peso a alrededor de 2,5% en peso, por peso de la composición de premezcla de poliol.
- La composición de premezcla de poliol puede comprender opcionalmente además un catalizador no amínico. Los 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. Estos incluyen de forma no exclusiva nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sales estannosas de ácidos carboxílicos, ácidos, sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos, sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos, acetato de potasio, octoato de potasio, 2-etilhexoato de potasio, sales de glicina, carboxilatos de amonio cuaternario, sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos, y N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato, 2-etilhexanoato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño, o combinaciones de los mismos. Cuando se usa el catalizador no amínico opcional, habitualmente está presente en la composición de premezcla de poliol en una cantidad de alrededor de 0,01% en peso a alrededor de 2,5% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,05% en peso a alrededor de 2,25% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 0,10% en peso a alrededor de 2,00% en peso, por peso de la composición de premezcla de poliol. Cuando estas son las cantidades habituales, la cantidad de catalizador metálico puede variar ampliamente, y la cantidad apropiada se puede determinar fácilmente por los expertos en la técnica.
- La preparación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato usando las composiciones descritas aquí puede seguir cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica; véanse 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 Klempner y Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH. En general, las espumas de poliuretano o de poliisocianurato se preparan combinando un isocianato, la composición de premezcla de poliol, y otros

materiales tales como retardantes de la llama, colorantes, u otros aditivos opcionales. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles, o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celda cerrada, una estructura de celda abierta o una mezcla de celdas abiertas y cerradas.

En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para las espumas de poliuretano o de poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Lo más típicamente, la formulación de espuma se premezcla en dos componentes. El isocianato y opcionalmente otras materias primas compatibles con isocianato comprenden el primer componente, habitualmente denominado como el componente "A". La composición de mezcla de polioliol, que incluye tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado, y otros ingredientes opcionales comprende el segundo componente, habitualmente denominado como el componente "B". En cualquier aplicación dada, el componente "B" puede no contener todos los componentes enunciados anteriormente; por ejemplo, algunas formulaciones omiten el retardante de la llama si el retardo de la llama no es una propiedad de la espuma requerida. En consecuencia, las espumas de poliuretano o de poliisocianurato se preparan fácilmente juntando los componentes de los lados A y B ya sea mediante mezclamiento manual para pequeñas preparaciones y, preferiblemente, mediante técnicas de mezclamiento por máquina para formar bloques, losas, laminados, paneles para verter en el sitio y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas, y similares. Opcionalmente, otros ingredientes tales como retardantes de la llama, colorantes, agentes de soplado auxiliares, agua, e incluso otros polioles, se pueden añadir como una corriente a la cabeza de la mezcla o al sitio de reacción. Lo más conveniente, sin embargo, es que todos ellos se incorporen en un componente B como se describió anteriormente.

Una composición espumable adecuada para formar una espuma de poliuretano o de poliisocianurato se puede formar haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico y la composición de premezcla de polioliol descrita anteriormente. En la síntesis de la espuma de poliuretano o de poliisocianurato, se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico, incluyendo poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Los poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos, y heterocíclicos que son bien conocidos en el campo de la química de poliuretanos. Estos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 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 la que R es un radical orgánico polivalente que es alifático, aralquílico, aromático, o mezclas de los mismos, y z es un número entero que corresponde a la valencia de R y es al menos dos. Los representantes de los poliisocianatos orgánicos contemplados aquí incluyen, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos tales como 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-toluenodiisocianato, toluenodiisocianato bruto, metilendifenildiisocianato, metilendifenildiisocianato bruto, y similares; los triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetanotriisocianato, 2,4,6-toluenotriisocianatos; los tetraisocianatos aromáticos tales como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato, y similares; arilalquilpoliisocianatos tales como xililenodiisocianato; poliisocianato alifático tal como hexametileno-1,6-diisocianato, éster metílico de lisinadiisocianato y similares; y sus mezclas. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno-polifenilisocianato, metilendifenilisocianato hidrogenado, m-fenilendiisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenileno-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato. Los poliisocianatos alifáticos típicos son alquilendiisocianatos tales como trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, y hexametilendiisocianato, diisocianato de isoforona, 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato), y similares; poliisocianatos aromáticos típicos incluyen m-, y p-fenilendiisocianato, polimetileno-polifenilisocianato, 2,4- y 2,6-toluenodiisocianato, diisocianato de dianisidina, bitolilenisocianato, naftileno-1,4-diisocianato, bis(4-isocianatofenil)metano, bis(2-metil-4-isocianatofenil)metano, y similares. Los poliisocianatos preferidos son los polimetileno-polifenil isocianatos, particularmente, las mezclas que contienen de alrededor de 30 a alrededor de 85 por ciento en peso de metilenbis(fenilisocianato), comprendiendo el resto de la mezcla 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 polioliol se emplean en cantidades que producirán una relación estequiométrica NCO/OH en un intervalo de alrededor de 0,9 a alrededor de 5,0. En la presente invención, la relación equivalente de NCO/OH es preferiblemente alrededor de 1,0 o más, y alrededor de 3,0 o menos, siendo el intervalo ideal de alrededor de 1,1 a alrededor de 2,5. El poliisocianato orgánico especialmente adecuado incluye polimetileno-polifenil isocianato, metilenbis(fenilisocianato), toluenodiisocianatos, o combinaciones de los mismos.

En la preparación de espumas de poliisocianurato, se usan catalizadores de trimerización con el fin de convertir las mezclas en conjunción con el componente A en exceso en espumas de poliisocianurato-poliuretano. Los catalizadores de trimerización empleados pueden ser cualquier catalizador conocido por el experto en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, sales de glicina, catalizadores de trimerización de aminas terciarias, carboxilatos de amonio cuaternario, y sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos, y mezclas de los diversos tipos de catalizadores. Las especies preferidas dentro de las clases son acetato de potasio, octoato de potasio, y N-(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil-N-metilglicinato.

También se pueden incorporar retardantes de la llama convencionales, preferiblemente en una cantidad no mayor que alrededor de 20 por ciento en peso de los agentes reaccionantes. Los retardantes de la llama opcionales incluyen fosfato de tris(2-cloroetil), 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-hidroxiethyl)aminometilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de dimetilo, fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), y difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)etileno, fosfato de trietilo, fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, policloruro de vinilo, melamina, y similares. Otros ingredientes opcionales pueden incluir de 0 a alrededor de 7 por ciento de agua, que reacciona químicamente con el isocianato para producir dióxido de carbono. Este dióxido de carbono actúa como un agente de soplado auxiliar. También se usa ácido fórmico para producir dióxido de carbono al hacerlo reaccionar con el isocianato, y opcionalmente se añade al componente "B".

Además de los ingredientes descritos previamente, en la preparación de las espumas se pueden incluir otros ingredientes tales como colorantes, cargas, pigmentos, y similares. En las presentes mezclas se pueden incorporar agentes dispersantes y estabilizantes de celdas. Las cargas convencionales para uso aquí 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 humo y sílice. Si se usa, la carga está presente normalmente en una cantidad en peso que oscila de alrededor de 5 partes a 100 partes por 100 partes de polioliol. Un pigmento que se puede usar aquí puede ser cualquier pigmento convencional tal como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de antimonio, verde cromo, amarillo cromo, sienas azules de hierro, naranjas de molibdato, y pigmentos orgánicos tales como para rojos, amarillo de bencidina, rojo de toluidina, colorantes orgánicos y ftalocianinas.

Las espumas de poliuretano o de poliisocianurato producidas pueden variar en densidad desde alrededor de 8,0 g/l (0,5 libras por pie cúbico) hasta alrededor de 961 g/l (60 libras por pie cúbico), preferiblemente de alrededor de 16,0 a 320,4 g/l (1,0 a 20,0 libras por pie cúbico), y lo más preferible de alrededor de 24,0 a 96,1 g/l (1,5 a 6,0 libras por pie cúbico). La densidad obtenida es una función de cuánto agente de soplado o mezcla de agentes de soplado descritos en esta invención más la cantidad de agente de soplado auxiliar, tal como agua u otros coagentes de soplado, está presente en los componentes A y/o B, o como alternativa se añaden en el momento en que se prepara la espuma. Estas espumas pueden ser espumas rígidas, flexibles, o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celdas cerradas, una estructura de celdas abiertas o una mezcla de celdas abiertas y cerradas. Estas espumas se usan en una variedad de aplicaciones bien conocidas, incluyendo, pero sin limitarse a, aislamiento térmico, acolchado, flotación, embalaje, adhesivos, llenado de espacios vacíos, artesanías y decoraciones, y absorción de choques.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Una formulación de polioliol (Componente B) está formada por 100 partes en peso de una mezcla de polioliol, 1,5 partes en peso de LK-443, que es un tensioactivo no iónico no de silicona comercialmente disponible de Air Products Corporation, 3 partes en peso de agua, 8 partes en peso de retardante de la llama fosfato de trietilo, 0,7 partes en peso de catalizador de N,N-dimetilciclohexilamina (vendida como Polycat 8 por Air Products), y 8 partes en peso de agente de soplado trans-HFO-1234ze. La composición de componente B total, cuando se prepara recientemente y se combina con 217,3 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S, produce una espuma de buena calidad con una estructura de celda fina y regular. La reactividad de la espuma es típica de una espuma de vertido en el sitio que reacciona lentamente. La composición del lado B total (119,7 partes) se envejece entonces a 49°C (120°F) durante 62 horas, y después se combina con 217,3 partes de isopoliisocianato M20S para obtener una espuma. La espuma tiene un aspecto normal sin colapso de las celdas. No se observa decoloración durante el envejecimiento. Este ensayo confirma que se puede obtener una buena espuma con un tensioactivo no de silicona, incluso después del envejecimiento.

EJEMPLO 2

Una formulación de polioliol (Componente B) está formada por 100 partes en peso de una mezcla de polioliol, 1,5 partes en peso de LK-443, que es un tensioactivo no iónico no de silicona comercialmente disponible de Air Products Corporation, 1,5 partes en peso de agua, 8,0 de catalizador de diisopropiletilamina, y 8 partes en peso de agente de soplado trans-HFO-1234ze. La composición de componente B total, cuando se prepara recientemente y se combina con 120,0 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S, produce una espuma de buena calidad con una estructura de celda fina y regular. La reactividad de la espuma es típica para una espuma de vertido en el sitio. La composición del lado B total (119,0 partes) se envejece entonces a 49°C (120°F) durante 62 horas, y después se combina con 120,0 partes de isopoliisocianato M20S para obtener una espuma. La espuma tiene un aspecto normal sin colapso de las celdas. No se observa decoloración durante el envejecimiento.

Estos ejemplos muestran que el uso de tensioactivo no iónico no de silicona produce premezclas poliolicas que son estables a lo largo del tiempo, según se evidencia por la falta de coalescencia de las celdas y la falta de colapso de la espuma. Cuando un tensioactivo no de silicona se sustituye por un tensioactivo de silicona, no se observa

inestabilidad, y se produce una espuma de buena calidad usando premezclas poliólicas tanto recientes como envejecidas (componentes "B").

- 5 Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios o modificaciones sin separarse del alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones se interpreten para cubrir la realización descrita, aquellas alternativas que se han explicado anteriormente, y todos los equivalentes a ellas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de premezcla de poliol que comprende una combinación de un agente de soplado, un poliol, un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona, y un catalizador de amina, en la que el agente de soplado comprende una hidrohaloolefina, comprendiendo la hidrohaloolefina al menos un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono.
2. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 1, en la que el agente de soplado comprende adicionalmente un hidrocarburo, fluorocarbono, clorocarbono, fluoroclorocarbono, hidrocarburo halogenado, material generador de CO₂, o combinaciones de los mismos.
3. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 1, en la que la amina tiene la fórmula R₁R₂N-[A-NR₃]_nR₄, en la que cada uno de R₁, R₂, R₃, y R₄ es independientemente H, un grupo alquilo de C₁ a C₈, un grupo alqueno de C₁ a C₈, un grupo alcohol de C₁ a C₈, o un grupo éter de C₁ a C₈, o R₁ y R₂ forman juntos un grupo alquilo cíclico de C₅ a C₇, un grupo alqueno cíclico de C₅ a C₇, un grupo alquilo heterocíclico de C₅ a C₇, o un grupo alqueno heterocíclico de C₅ a C₇; A es un grupo alquilo de C₁ a C₅, un grupo alqueno de C₁ a C₅, o un éter; n es 0, 1, 2, o 3.
4. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 1, en la que la amina comprende una amina terciaria.
5. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 4, en la que la amina comprende dicitlohexilmetilamina; etildiisopropilamina; dimetilciclohexilamina; dimetilisopropilamina; metilisopropilbencilamina; metilciclopentilbencilamina; isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina; dietil-(α -feniletil)amina, tri-n-propilamina, o combinaciones de las mismas.
6. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, en la que la hidrohaloolefina comprende al menos un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene 3 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono.
7. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, en la que la hidrohaloolefina comprende un trifluoropropeno, un tetrafluoropropeno, un pentafluoropropeno, un clorodifluoropropeno, un clorotrifluoropropeno, un clorotetrafluoropropeno, o combinaciones de los mismos.
8. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 1, en la que 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; 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno; 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno, 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.
9. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 8, en la que la hidrohaloolefina comprende al menos uno de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd).
10. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 9, en la que la hidrohaloolefina comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans HFO-1234ze).
11. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 9, en la que la hidrohaloolefina comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233zd).
12. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, en la que la hidrohaloolefina tiene un potencial de calentamiento global menor o igual a 150.
13. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, en la que el agente de soplado comprende además 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; triclorofluorometano; 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.
14. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, en la que el tensioactivo no de silicona comprende un tensioactivo no de silicona no iónico.
15. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 14, en la que el tensioactivo no de silicona comprende una sal de un ácido sulfónico, una sal de metal alcalino de un ácido graso, una sal de amonio de un ácido graso tal como ácido oleico, ácido esteárico, ácido dodecibencenodisulfónico, ácido dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; un alquilfenol oxietilado, un alcohol graso oxietilado, un aceite de parafina, un éster de aceite de

ricino, un éster de ácido ricinoleico, aceite de rojo de Turquía, aceite de cacahuate, una parafina, un alcohol graso, o combinaciones de los mismos.

- 5 16. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, que comprende además 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.
17. La composición de premezcla de poliol de cualquier reivindicación anterior, en la que el componente tensioactivo comprende 0% de tensioactivo de silicona.
- 10 18. Un método para formar una composición de premezcla de poliol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende combinar un agente de soplado, un poliol, un componente tensioactivo que comprende un tensioactivo no de silicona y está sustancialmente libre de un tensioactivo de silicona, y un catalizador amínico, en el que el agente de soplado comprende una hidrohaloolefina, comprendiendo la hidrohaloolefina al menos un fluoroalqueno o cloroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono.
- 15 19. Una composición espumable que comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y una composición de premezcla de poliol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 20 20. Un método para preparar una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, que comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con una composición de premezcla de poliol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 20 21. Una espuma de poliuretano o de poliisocianurato obtenible mediante un método como se define en la reivindicación 20.