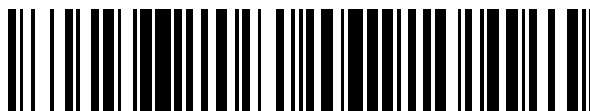


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 128**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2008** **E 08713824 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2106415**

54 Título: **Aminas terciarias bloqueadas con ácidos poliméricos**

30 Prioridad:

19.01.2007 US 881282 P

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

15.06.2016

73 Titular/es:

**HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (100.0%)
10003 WOODLOCH FOREST DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**RISTER, ERNEST, L., JR.;
GRIGSBY, ROBERT, A., JR. y
MOORE, ROBERT, B.**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 574 128 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).

AMINAS TERCIARIAS BLOQUEADAS CON ÁCIDOS POLIMÉRICOS**DESCRIPCIÓN****5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud estadounidense provisional 60/881.282, presentada el 19 de enero de 2007.

10 Campo de la invención

Esta invención se refiere a métodos de uso de amina(s) terciaria(s) bloqueada(s) con ácido(s) de polímero como catalizador para producir espumas de poliuretano.

15 Antecedentes de la invención

Un procedimiento de polimerización de poliuretano típico comprende la combinación de un isocianato, un poliol y opcionalmente un catalizador. Pueden usarse otros componentes convencionales (aditivos y/o auxiliares) en la preparación de los poliuretanos. Estos incluyen tensioactivos (para controlar el tiempo de apertura de célula), agentes reticulantes o de extensión de cadena (por ejemplo, compuestos de bajo peso molecular tales como dioles, trioles y diaminas), agentes ignífugos (por ejemplo, fosfatos de alquilo halogenados), cargas y pigmentos o colores. Pueden usarse estabilizantes de la espuma, por ejemplo copolímeros de bloque de polisiloxano-poli(óxido de alquilo), para estabilizar o regular las células de la espuma.

En algunas realizaciones, la velocidad de reacción entre el isocianato y el poliol puede controlarse a través del uso de un catalizador. También puede ser deseable controlar la densidad y dureza de la espuma de poliuretano. En estas realizaciones, puede combinarse un agente de soplado, tal como agua, con el isocianato para producir dióxido de carbono y formar polímero o copolímero de urea. La cantidad y velocidad del polímero o copolímero de urea formado tiene un impacto sobre la densidad global de la espuma, que puede oscilar generalmente entre aproximadamente 4,8 kg/m³ (0,3 libras por pie cúbico (pcf) y aproximadamente 30 pcf). Por tanto, controlando la velocidad de reacción entre el agente de soplado y el isocianato es posible controlar la densidad y dureza de la espuma.

Para los fines de esta divulgación, "catalizador gelificante" se define como material que se usa para controlar la velocidad de reacción del poliol y el isocianato. Para los fines de esta divulgación, "catalizador de soplado" se define como material que se usa para controlar la velocidad de reacción del agente de soplado y el isocianato. El catalizador gelificante y el catalizador de soplado pueden ser o bien amina(s) terciaria(s) igual(es) o diferente(s) o bien carboxilato(s) de metal.

Por consiguiente, lo que se necesita es un método para controlar la reactividad de los catalizadores de soplado y gelificante. El ácido fórmico es eficaz en el bloqueo o retardo de la actividad catalítica de aminas terciarias, y se ha usado tan sólo para ese fin. Sin embargo, la naturaleza corrosiva del ácido fórmico, y sales de amina, derivadas del mismo, dificulta este enfoque. Se han propuesto otros ácidos menos corrosivos de peso molecular superior tales como ácidos que contienen hidroxilo, ácidos halocarboxílicos o ácidos de cloro-hidroxilo. Por ejemplo, la patente estadounidense 2.932.621 da a conocer la preparación de una espuma de poliéster utilizando N,N-dimetilaminoetanol y ácidos dicarboxílicos con una mezcla que tiene un valor de pH de 8 a 11; la patente estadounidense 5.489.618 da a conocer el uso de una sal de amina terciaria de un ácido carboxílico que tiene funcionalidad hidroxilo; la patente estadounidense 6.835.757 da a conocer el uso de una aminoalquilamida terciaria que está bloqueada con una variedad de ácidos; la patente estadounidense 6.387.972 da a conocer el uso de una determinada amina terciaria, mezclas de aminas y al menos una sal de ácido carboxílico de una amina terciaria reactiva específica de un ácido hidroxil-carboxílico y sal de ácido halocarboxílico; la patente estadounidense n.º 4.701.474 da a conocer el uso de poliéter polioles injertados con ácido como controlador de la reactividad; la patente estadounidense n.º 4.785.027 da a conocer el uso de ácidos de poliéter que son mono o di-ácidos con el grupo funcional en el extremo de la cadena de polímero. La cadena de polímero se forma a partir de óxido de propileno o etileno para tener grupos alcoxilo de repetición. En el caso de mono-ácidos, el otro grupo terminal puede ser una función alquilo o hidroxilo; la patente estadounidense 4.232.152 da a conocer el uso de las sales de amina de aminoácidos terciarios como catalizadores de acción retardada en la producción de poliuretanos; y la patente estadounidense n.º 4.040.992 y la patente estadounidense n.º 4.582.861 dan a conocer el uso de sales de amonio cuaternario y sales de carboxilato como catalizadores de acción retardada para la producción de espumas de poliuretano.

Sin embargo, los ácidos anteriores pueden ser tóxicos y se ha mostrado que producen mayores emisiones que la amina terciaria no bloqueada. Una desventaja adicional de estos ácidos son sus valores de tracción tras envejecimiento en húmedo generalmente malos, tal como se somete a prueba mediante la prueba convencional de Diemler Chrysler PV3410. Además, muchos gobiernos requieren el registro y la aprobación de cualquier cambio en las cantidades de amina terciaria en relación con el ácido, lo que aumenta drásticamente el coste y la complejidad

de uso de las mismas a nivel comercial.

Por consiguiente, lo que se necesita son espumas que tengan velocidades de curado mejoradas, deformaciones permanentes por compresión tras envejecimiento en húmedo inferiores, por ejemplo, con menores emisiones mediante el método VDA 278 por ejemplo y producir espumas con tiempos de ciclo de molde más cortos retrasando el comienzo de la iniciación de la espuma o mejorar la distribución del líquido en el molde de la mezcla de espuma retrasando el tiempo de crema. También es deseable reducir el número de registros costosos de polímeros conocidos y mezclas de aminas terciarias conocidas.

Sumario de la invención

Definiciones

Para los fines de esta divulgación, el término "monómero" se define como cualquier material que contiene un doble enlace, que puede reaccionar con otra molécula, y preferiblemente el doble enlace de otra molécula monomérica.

Para los fines de esta divulgación, los términos "ácido insaturado" y "anhídrido" se definen como cualquier ácido que contiene al menos un doble enlace, y puede polimerizarse hasta al menos tres unidades de repetición o bien consigo mismo, o bien con otro monómero que contiene ácido o anhídrido, o bien con cualquier monómero que no contiene ácido mencionado en el presente documento. Los ácidos y anhídridos insaturados adecuados incluyen ácido acrílico (ácido propenoico), ácido y anhídrido maleico, ácido furoico (ácido piromúxico), fumárico (ácido bolético, ácido líquénico, ácido alomaleico, ácido transbutenodioico), ácido sórbico (ácido 2-4-hexadienoico), ácido tíglico (ácido metilcrotónico, ácido crotonólico, ácido trans-2-metil-2-butenicoico), ácido linoleico, ácido linolénico, ácido licánico (ácido 4-ceto-9,11,13-octadectrienoico) y otros ácidos que contienen dobles enlaces, que pueden reaccionar con monómeros o dímeros insaturados etilénicos.

Para los fines de esta divulgación, el término "ácido polimérico" se define de dos modos. En primer lugar, un "ácido polimérico" es cualquier material que contiene tres o más de los mismos monómeros de repetición de o bien un ácido carboxílico insaturado o bien un anhídrido. En segundo lugar, un "ácido polimérico" es cualquier material que contiene al menos dos monómeros de repetición, en el que el primer monómero es o bien un ácido carboxílico insaturado o bien un anhídrido, y el segundo monómero es diferente. Por tanto, en la realización en la que el primer monómero es un ácido carboxílico insaturado, el segundo monómero diferente puede ser un ácido carboxílico insaturado diferente, un anhídrido u otro monómero. Alternativamente, en la realización en la que el primer monómero es un anhídrido, el segundo monómero diferente puede ser un ácido carboxílico insaturado, un anhídrido diferente u otro monómero. Un monómero preferiblemente alternativo al monómero de ácido carboxílico insaturado o anhídrido es un monómero de vinilo. Los monómeros de vinilo adecuados incluyen estireno, etileno, propileno, butilenos, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, y similares.

Para los fines de esta divulgación, el término "amina terciaria" se define como cualquier material orgánico que contiene uno o más grupos amino terciarios. Las "aminas terciarias" adecuadas incluyen las que se aceptan generalmente como adecuadas para su uso como catalizador gelificante, tales como trietilendiamina; imidazoles sustituidos tales como 1,2-dimetilimidazol, 1-metil-2-hidroxietilimidazol; N,N'-dimetilpiperazina o piperazinas sustituidas tales como aminoetilpiperazina o bis(N-metilpiperazina)etilurea o N,N',N'-trimetilaminoetilpiperazina; N-metilpirrolidinas y metilpirrolidinas sustituidas tales como 2-aminoetil-N-metilpirrolidinas o bis(N-metilpirrolidin)etilurea; u otras aminoalquilureas terciarias o bis(aminoalquil terciario)urea tal como N,N-(3-dimetilaminopropil)urea; 3-dimetilaminopropilamina; N,N,N"N"-tetrametildipropilentriamina; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-1,3-propanodiamina; N,N-dimetilamino-N',N'-bis(hidroxil-(2)-propilpropilen(1,3)diamina; tetrametilguanidina; dimetilaminopropilamina, 1,2-bis-diisopropanol(3-dimetilaminopropilamina), piperidinas y aminotriazinas sustituidas tales como N,N-dimetilaminopropil-S-triazina. Otras "aminas terciarias" adecuadas incluyen las que se aceptan generalmente como adecuadas para su uso como catalizador de soplado, tales como N-alquilmorfolinas tales como N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-butilmorfolina y dimorfolinodietiléter; N,N-dimetilaminoetanol; N,N-dimetilaminoetoxietanol; bis(dimetilaminopropil)-amino-2-propanol; bis(dimetilamino)-2-propanol; bis(N,N-dimetilamino)etiléter; N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis-(aminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetanol; tetrametiliminobispropilamina; u otras aminas terciarias tales como se describen en Flexible Uretane Foams, Heerington, Dow, 1991; High Polymers, volumen XVI Polyurethanes parte 1 y 2, Saunders y Frisch, Interscience Publishers, 1962 y 1964; y Plastics Handbook, Polyurethanes, volumen VII, Hanser-Verlag, Múnich y Viena, primera y segunda ediciones 1966 y 1983, cuyas divulgaciones se incorporan por el presente documento como referencia en su totalidad, y en la medida que concuerde con la divulgación en el presente documento. Otras aminas terciarias adecuadas adicionales incluyen las descritas en The Polyurethane Book, capítulo 9, Robert Zimmerman, 2002 o Journal of Cellular Plastics, volumen 28, 1992 páginas 360 a 398, cuyas divulgaciones se incorporan ambas por el presente documento como referencia en su totalidad, y en la medida que concuerde con la divulgación en el presente documento. Otras aminas terciarias adicionales adecuadas incluyen mezclas y combinaciones de cualquiera de las aminas terciarias mencionadas anteriormente, incluyendo mezclas que comprenden cualquiera de varios catalizadores de soplado y gelificantes.

En una realización esta invención se refiere a un método de preparación de una espuma de poliuretano. El método

incluye combinar un ácido polimérico y una amina terciaria para formar un catalizador. El método incluye además combinar el catalizador, un isocianato y un poliol para formar un poliuretano.

Los siguientes párrafos 1-20 se incluyen como soporte de las reivindicaciones en estados en los que se permiten, y son rentables, múltiples reivindicaciones dependientes:

1) Un método de preparación de una espuma de poliuretano que comprende:

combinar un ácido polimérico y una amina terciaria para formar un catalizador; y

combinar el catalizador, un isocianato y un poliol para formar un poliuretano, en el que el ácido polimérico contiene al menos dos monómeros de repetición, en el que el primer monómero se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado y un anhídrido, y el segundo monómero es diferente del primer monómero.

2) El método del párrafo 1, en el que el ácido polimérico contiene al menos tres de más de los mismos monómeros de repetición, en el que los monómeros se seleccionan del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado y un anhídrido.

3) El método del párrafo 1, en el que el ácido polimérico contiene al menos dos unidades de repetición o monómeros, en el que el primer monómero se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado y un anhídrido, y el segundo monómero es diferente del primer monómero.

4) El método de los párrafos 2 y 3, en el que el ácido insaturado y el anhídrido se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico (ácido propenoico), ácido y anhídrido maleico, ácido furoico (ácido piromúico), ácido fumárico (ácido bolético, ácido liquénico, ácido alomaleico, ácido transbutanodioico), ácido sórbico (ácido 2-4-hexadienoico), ácido tíglico (ácido metilcrotónico, ácido crotonólico, ácido trans-2-metil-2-butenico), ácido linoleico, ácido linolénico, ácido licánico (ácido 4-ceto-9,11,13-octadectrienoico) y otros ácidos que contienen dobles enlaces que pueden reaccionar con monómeros o dímeros insaturados etilénicos.

5) El método de los párrafos 3 y 4, en el que el primer monómero es un ácido carboxílico insaturado, y el segundo monómero diferente se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado diferente, un anhídrido y otro monómero.

6) El método de los párrafos 3 a 5, en el que el primer monómero es un anhídrido, y el segundo monómero diferente se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado, un anhídrido diferente y otro monómero.

7) El método de los párrafos 5 y 6, en el que el otro monómero es un monómero de vinilo seleccionado del grupo que consiste en estireno, etileno, propileno, butilenos, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, y similares.

8) El método de los párrafos 1 a 7, en el que la amina terciaria se selecciona del grupo que consiste en trietilendiamina; imidazoles sustituidos tales como 1,2-dimetilimidazol, 1-metil-2-hidroxi-etilimidazol; N,N'-dimetilpiperazina o piperazinas sustituidas tales como aminoetilpiperazina o bis(N-metilpiperazina)etilurea o N,N',N'-trimetilaminoetilpiperazina; N-metilpirrolidinas y metilpirrolidinas sustituidas tales como 2-aminoetil-N-metilpirrolidinas o bis(N-metilpirrolidin)etilurea; u otras aminoalquilureas terciarias o bis(aminoalquil terciario)urea tal como N,N-(3-dimetilaminopropil)urea; 3-dimetilaminopropilamina; N,N,N''-tetrametildipropilentriamina; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-1,3-propanodiamina; N,N-dimetilamino-N',N'-bis(hidroxi-(2)-propilpropilen(1,3)diamina; tetrametilguanidina; dimetilaminopropilamina, 1,2-bis-diisopropanol(3-dimetilaminopropilamina), piperidinas y aminotriazinas sustituidas tales como N,N-dimetilaminopropil-S-triazina; N-alquilmorfolinas tales como N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-butilmorfolina y dimorfolinodietiléter; N,N-dimetilaminoetanol; N,N-dimetilaminoetoxietanol; bis(dimetilaminopropil)-amino-2-propanol; bis(dimetilamino)-2-propanol; bis(N,N-dimetilamino)etiléter; N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis-(aminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetanol; tetrametiliminobispropilamina, y mezclas de los mismos.

9) El método de los párrafos 1 a 8, en el que el ácido polimérico y una amina terciaria se combinan por separado y antes de la combinación del isocianato y el poliol.

10) El método de los párrafos 1 a 9, en el que el ácido polimérico, la amina terciaria, el isocianato y el poliol se combinan en la misma etapa.

11) El método de los párrafos 1 a 10, en el que la razón molar de ácido polimérico y una amina terciaria de la etapa (a) oscila entre 1:0,05 y 1:100.

12) El método de los párrafos 1 a 11, en el que el isocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), poli(triisocianatos de metileno), poli(isocianatos de fenileno), MDI polimérico, MDI en bruto, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, TMXDI, y mezclas

de diisocianato de 2,4-toluleno y diisocianato de 2,6-toluleno (TDI).

13) El método de los párrafos 1 a 12, que comprende además la combinación de agentes de reticulación, tensioactivos de silicona, extensores de cadena, agentes ignífugos y pigmentos.

14) El método de los párrafos 1 a 13, en el que se forma una espuma de poliuretano.

15) El método del párrafo 14, en el que el poliuretano formado tiene una deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo de menos de aproximadamente el 30,0%.

16) El método de los párrafos 14 y 15, en el que se forman menos de 25,0 microgramos de carbono por gramo de espuma de poliuretano.

17) El método de los párrafos 14 a 16, en el que el poliuretano formado tiene una deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo de menos de aproximadamente el 20,0%.

18) El método de los párrafos 14 a 17, en el que el poliuretano formado tiene una deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo de menos de aproximadamente el 15,0% y menos de aproximadamente 15 microgramos de carbono por gramo de espuma formada.

19) El método de los párrafos 14 a 18, en el que el poliuretano formado tiene una deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo de menos de aproximadamente el 10,0% y menos de aproximadamente 10 microgramos de carbono por gramo de espuma formada.

20) El método de los párrafos 14 a 19, en el que el poliuretano formado tiene una deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo de menos de aproximadamente el 10,0% y menos de aproximadamente 5 microgramos de carbono por gramo de espuma formada.

Divulgación de la invención

En una realización, se forman catalizadores de la invención mezclando al menos una amina terciaria con al menos un ácido polimérico. Los catalizadores de la invención son por tanto, generalmente, sales de ácido polimérico. La amina terciaria y el ácido polimérico pueden mezclarse en condiciones ambientales, o a una temperatura que oscila entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 200°C, alternativamente entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 100°C, alternativamente entre 20°C y aproximadamente 65°C. La amina terciaria o el ácido polimérico pueden contener opcionalmente un diluyente tal como agua, glicol o disolvente.

La mezcla puede contener desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 95% de amina terciaria, alternativamente desde aproximadamente el 40% hasta aproximadamente el 90% de amina terciaria, y alternativamente desde el 60% hasta el 90% de amina terciaria, en peso basándose en el peso de la mezcla total. La mezcla puede contener entre aproximadamente el 5% y aproximadamente el 60% de ácido polimérico, alternativamente entre aproximadamente el 15% y aproximadamente el 50% de ácido polimérico, y alternativamente entre el 20% y el 40% de ácido polimérico, en peso basándose en el peso de la mezcla total. La mezcla puede contener desde aproximadamente el 0% hasta aproximadamente el 60% de diluyente o disolvente, alternativamente desde aproximadamente el 0% hasta aproximadamente el 40% de diluyente o disolvente, y alternativamente desde el 5% hasta el 20% de diluyente o disolvente, en peso basándose en el peso de la mezcla total.

Estos materiales pueden mezclarse previamente y luego añadirse a una formulación de espuma de poliuretano convencional como el único catalizador o en combinación con otros catalizadores. Alternativamente, los materiales pueden mezclarse *in situ* durante la formación de la espuma de poliuretano. La cantidad de catalizador usada en la formación de espuma de poliuretano variará dependiendo de las propiedades deseadas de la espuma, y resultará evidente para un experto habitual en la técnica.

Producción de espumas de poliuretano

La producción de espumas de poliuretano se conoce generalmente en la técnica. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.387.972 da a conocer en general un "procedimiento de espuma de un ciclo" para preparar espuma de poliuretano. La patente estadounidense n.º 6.503.997 da a conocer en general un "método de prepolímero" para preparar espuma de poliuretano. Las divulgaciones y métodos precedentes de producción de espuma de poliuretano pretenden ser ilustrativas, y no limitativas.

Los polioles adecuados de la presente invención incluyen los conocidos generalmente en la técnica. Los polioles

particularmente útiles incluyen los que tienen una funcionalidad de 1,5 a 8,0 y que tienen índices de hidroxilo en el intervalo de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 700 mg de KOH/gramo. Los índices de hidroxilo son preferiblemente de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60 para espumas flexibles, entre aproximadamente 100 y aproximadamente 300 para espumas semiflexibles y entre aproximadamente 250 y aproximadamente 700 para espumas rígidas.

Los poliisocianatos que son útiles en la formación de espuma de poliuretano incluyen cualquiera de los conocidos generalmente en la técnica. Preferiblemente los poliisocianatos orgánicos incluyen compuestos que contienen al menos dos grupos isocianato y generalmente serán cualquiera de los poliisocianatos aromáticos o alifáticos conocidos. Los poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, los diisocianatos de hidrocarburo, (por ejemplo los diisocianatos de alquilenos y los diisocianatos de arilenos), tales como diisocianato de metilendifenilo (MDI) y diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), así como poli(triisocianatos de metileno) conocidos, poli(isocianatos de fenileno) también conocidos como MDI en bruto o polimérico, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno y TMXDI. Los isocianatos alternativos incluyen mezclas de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno (TDI) en proporciones en peso de aproximadamente el 80% y aproximadamente el 20% respectivamente y también de aproximadamente el 65% y aproximadamente el 35% respectivamente; mezclas de TDI y MDI polimérico, preferiblemente en la proporción en peso de aproximadamente el 80% de TDI y aproximadamente el 20% de MDI en bruto polimérico a aproximadamente el 50% de TDI y aproximadamente el 50% de MDI en bruto polimérico; y todos los poliisocianatos del tipo MDI. Poliisocianatos adecuados todavía adicionales incluyen los del tipo MDI y MDI en bruto polimérico.

La cantidad de poliisocianato incluida en las formulaciones de espuma usadas en relación con la cantidad de otros materiales en las formulaciones se describe en cuanto a "índice de isocianato". "Índice de isocianato" significa la cantidad real de poliisocianato usada dividida entre la cantidad estequiométrica teóricamente requerida de poliisocianato requerida para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción multiplicada por cien (100). Por ejemplo, véase Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, Nueva York, N.Y. (1985)]. Los índices de isocianato en las mezclas de reacción usadas en el procedimiento de esta invención están generalmente entre 60 y 140. Más habitualmente, el índice de isocianato es: para espumas de TDI flexibles, normalmente de entre 85 y 120; para espumas de TDI moldeadas, normalmente de entre 80 y 105; para espumas de MDI moldeadas, lo más a menudo de entre 70 y 105; y para espumas de MDI rígidas, generalmente de entre 90 y 130. Algunos ejemplos de espumas rígidas de poliisocianurato se producen a índices tan altos como 250-400.

A menudo se usa agua como agente de soplado reactivo en espumas tanto rígidas como flexibles. En la producción de espumas en bloques flexibles, puede usarse agua generalmente en concentraciones de, por ejemplo, entre 0,8 y 6,5 partes por cien partes de polioli (phpp), y más a menudo entre 3,5 y 5,5 phpp. Los niveles de agua para espumas moldeadas de TDI oscilan normalmente, por ejemplo, entre 3 y 4,5 phpp. Para espuma moldeada de MDI, el nivel de agua, por ejemplo, es más normalmente de entre 2,5 y 5 phpp. Los niveles de agua de espumas rígidas, por ejemplo, oscilan entre 0,5 y 5 partes, y más a menudo entre 0,5 y 1 phpp. Las espumas de empaquetamiento pueden contener un exceso de 40 partes en peso de agua. También pueden usarse agentes de soplado físicos tales como agentes de soplado basados en hidrocarburos volátiles o hidrocarburos halogenados y otros gases que no reaccionan en la producción de espumas de poliuretano según la presente invención. Una proporción significativa de la espuma de aislamiento rígida producida se sopla con hidrocarburos volátiles o hidrocarburos halogenados y los agentes de soplado preferidos son los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), hidrofluorocarbonos (HFC) y los hidrocarburos volátiles pentano y ciclopentano. En la producción de espumas en bloques flexibles, el agua es el agente de soplado principal; sin embargo, pueden usarse otros agentes de soplado como agentes de soplado auxiliares. Para espumas en bloques flexibles, los agentes de soplado auxiliares preferidos son dióxido de carbono líquido y diclorometano (cloruro de metileno). Pueden usarse también otros agentes de soplado tales como, por ejemplo, el clorofluorocarbono (CFC) tricloromonofluorometano (CFC-11). Y los agentes de soplado inertes adecuados incluyen carboxilatos de metal, dicloruro de metileno, pentanos, acetona, fluorocarbonos y clorofluorocarbonos. Cuando se usa, la cantidad de agente de soplado de tipo hidrocarburo varía desde, por ejemplo, una cantidad traza hasta aproximadamente 50 partes por cien partes de polioli (phpp) y el CO₂ varía desde, por ejemplo, aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 10%.

También pueden usarse agentes de reticulación en la producción de espumas de poliuretano. Los agentes de reticulación son normalmente moléculas pequeñas; habitualmente de peso molecular menor de 350, que contienen hidrógenos activos para la reacción con el isocianato. La funcionalidad de un agente de reticulación es mayor de 3 y preferiblemente de entre 3 y 5. La cantidad de agente de reticulación usada puede variar entre aproximadamente 0,1 phpp y aproximadamente 20 phpp y la cantidad usada se ajusta para lograr la dureza de espuma o estabilización de espuma requerida. Los ejemplos de agentes de reticulación incluyen glicerina, dietanolamina, trietanolamina y tetrahidroxietilendiamina, dietanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina etoxilada y otros materiales de bajo peso molecular que contienen más de un átomo de hidrógeno activo por molécula.

Los tensioactivos de silicona que pueden usarse en el procedimiento de esta invención incluyen, por ejemplo, copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxilalquilenos "hidrolizables", copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxilalquilenos "no hidrolizables", cianoalquilpolisiloxanos, alquilpolisiloxanos y aceites de polidimetilsiloxano. El tipo de tensioactivo de silicona usado y la cantidad requerida depende del tipo de espuma producida tal como reconocen

los expertos en la técnica. Pueden usarse tensioactivos de silicona como tal o disueltos en disolventes tales como glicoles. Para espumas en bloques flexibles la mezcla de reacción contiene habitualmente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 6 phpp de tensioactivo de silicona, y más a menudo desde aproximadamente 0,7 hasta aproximadamente 2,5 phpp. Para espuma moldeada flexible la mezcla de reacción contiene habitualmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phpp de tensioactivo de silicona, y más a menudo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 phpp. Para espumas rígidas la mezcla de reacción contiene habitualmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phpp de tensioactivo de silicona, y más a menudo desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3,5 phpp. La cantidad usada se ajusta para lograr la estabilización de espuma y estructura de células de espuma requeridas.

Las temperaturas útiles para la producción de poliuretanos varían dependiendo del tipo de espuma y procedimiento específico usado para la producción tal como entienden bien los expertos en la técnica. En diversas realizaciones, los reactantes pueden combinarse a cualquier temperatura que oscile entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 100°C, alternativamente entre aproximadamente 16°C y aproximadamente 50°C, alternativamente entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 70°C, alternativamente entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 65°C, alternativamente entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 65°C.

Las presiones útiles para la producción de poliuretanos varían dependiendo del tipo de espuma y procedimiento específico usado para la producción tal como entienden bien los expertos en la técnica. En diversas realizaciones, los reactantes pueden combinarse a cualquier presión que oscile entre aproximadamente -20 mm Hg y aproximadamente 5 atmósferas, alternativamente entre aproximadamente -20 mm Hg y aproximadamente 2 atmósferas, alternativamente entre 0 atmósferas y aproximadamente 1 atmósfera. Presiones alternativas todavía adicionales oscilan entre aproximadamente 584,2 mm Hg y aproximadamente 889 mm Hg, alternativamente entre aproximadamente 660 mm Hg y aproximadamente 860 mm Hg, alternativamente entre aproximadamente 685,8 mm Hg y aproximadamente 787,4 mm Hg, suponiéndose que la presión al nivel del mar es de 760 mm Hg. Pueden usarse cambios en la presión para ajustar la densidad de espuma con densidad inferior produciéndose a presión reducida y densidad superior con el aumento de la presión.

Preferiblemente, los reactantes se combinan a temperaturas y presiones casi ambientales.

La cantidad de catalizador usada en la formación de espuma de poliuretano variará dependiendo de las propiedades deseadas de la espuma, la temperatura de reacción y la presión de reacción. Un experto habitual en la técnica podrá determinar la cantidad óptima de catalizador sin experimentación excesiva. En una realización, la cantidad de catalizador usada oscila entre el 0,05% y el 8,0% basándose en el peso total del componente, alternativamente la cantidad de catalizador usada oscila entre el 0,1% y el 5,0% basándose en el peso total del componente, alternativamente la cantidad de catalizador usada oscila entre el 0,2% y el 3,5% basándose en el peso total del componente.

Preferiblemente, la espuma de poliuretano formada tiene una deformación permanente por compresión (50%) inferior a aproximadamente el 30%, alternativamente inferior a aproximadamente el 20,0%, alternativamente inferior a aproximadamente el 15,0%, alternativamente inferior a aproximadamente el 10,0% y alternativamente inferior a aproximadamente el 5%.

Preferiblemente, la espuma de poliuretano formada tiene una emisión de menos de aproximadamente 25,00 microgramos de carbono por gramo de espuma formada, alternativamente menos de aproximadamente 15,0, alternativamente menos de aproximadamente 5,00.

Preferiblemente, la espuma de poliuretano formada tiene una deformación permanente por compresión (50%) inferior a aproximadamente el 30%, alternativamente inferior a aproximadamente el 20,0%, alternativamente inferior a aproximadamente el 15,0%, alternativamente inferior a aproximadamente el 10,0% y alternativamente inferior a aproximadamente el 5% y tiene una emisión de menos de aproximadamente 25,00 microgramos de carbono por gramo de espuma formada, alternativamente menos de aproximadamente 15,0, alternativamente menos de aproximadamente 5,00.

Artículos de fabricación

Las espumas de poliuretano formadas usando el catalizador de la invención pueden usarse en una variedad de aplicaciones industriales y de consumo, incluyendo partes de embellecedores y asientos de automóviles, salpicaderos, tapicerías de techos y sellantes de automóviles y elastómeros que requieren bajas emisiones, espumas de pulverización rígidas y espumas de vertido en el sitio usadas para aplicaciones de embalaje y construcción así como aplicaciones adhesivas tales como madera contrachapada y tablero de hebras orientadas, espumas semirrígidas y semiflexibles usadas para el control del sonido y el ruido, y aplicaciones similares. La lista anterior es meramente ilustrativa, y no pretende ser limitativa.

Ejemplos

Se produjeron espumas de poliuretano usando tanto TDI como MDI como isocianato. Las espumas eran espumas de elevación libre y moldeadas de alta elasticidad (HR) a densidades de desde 2,5 libras por pie cúbico (40 kilogramos por metro cúbico) hasta 3,1 libras por pie cúbico (52 kilogramos por metro cúbico). La formulación base para las espumas de MDI de los ejemplos 1-3 se muestra a continuación en la tabla 1. Generalmente, para preparar las espumas, se mezclaron entre sí los componentes de combinación de resina. Después de eso, se mezclaron entre sí el componente de isocianato y la combinación de resina. Se añadieron los componentes de catalizador tal como se indica para los diferentes ejemplos. En la tabla 1, se proporcionan las cantidades de componentes en partes en peso, a menos que se indique otra cosa.

Tabla 1

JEFFOL®G31-28	100
Voranol®CP14-21	1,28
Agua	3,64
Dietanolamina	0,7
Dabco®DC-5164	0,23
Dabco®DC-5169	0,27
COMPONENTES DE CATALIZADOR	Tal como se indica para los ejemplos 1-3, a continuación
Supersec®1056	49,24

JEFFOL®G31-28 es un triol basado en glicerina preparado a partir de óxido de propileno y óxido de etileno fabricado por Huntsman, Voranol®CP14-21 es un poliol que contiene más del 50% de óxido de etileno fabricado por Dow Chemical Company, la dietanolamina está disponible de Huntsman, Dabco®DC-5164 es un tensioactivo de silicona fabricado por Dow Corning, Dabco®DC-5169 es un tensioactivo de silicona fabricado por Dow Corning, y Supersec®1056 es un diisocianato de metileno modificado fabricado por Huntsman.

Prueba de espacio de cabeza estática

Esta prueba determina la emisión de COV de la espuma según el procedimiento PV 3341 de Volkswagen. Para realizar esta prueba, se colocó un gramo de la espuma en un vial sellado, que entonces se calentó hasta 120°C durante cinco horas. Se inyectó el espacio de cabeza calentado en el vial en un cromatógrafo de gases. Se determinó un valor relativo a acetona como microgramos de carbono por gramo de muestra. Puede producirse alguna desviación del resultado en comparación con la prueba de automóviles original debido a las condiciones experimentales de CG algo diferentes. Sin embargo, los números de emisión generados proporcionan una clasificación comparativa valiosa para evaluar las contribuciones a la emisión de espumas y componentes de formulación.

Métodos de prueba para propiedades físicas

Todas las espumas producidas para determinar las propiedades físicas se acondicionaron durante al menos una semana en condiciones ambientales y se colocaron en una cámara de acondicionamiento a 23°C y el 50% de humedad relativa durante al menos 24 horas antes de realizarse las pruebas. Se llevaron a cabo las pruebas según la norma ASTM D 3574.

Se prepararon las espumas según los requisitos de PV 3410. En la tabla 2 se muestran los requisitos de propiedades físicas de PV 3410.

Tabla 2

Propiedad física	Norma	Unidades	Especificación
Densidad de núcleo	PV 3410	Kg/m ³	> 52
Dureza CHD	PV 3410	kPa	
% de cambio de CLD tras ciclo de envejecimiento de 24 h a 90°C-200 h a 90°C/95% de HR-24 h a 70°C	PV 3410	%	>-25/<+10
Resistencia a la tracción en la rotura	PV 3410	kPa	> 90
Resistencia a la tracción en la rotura tras envejecimiento de 200 h a 90°C	PV 3410	kPa	>80
Alargamiento	PV 3410	%	>90
Alargamiento en la rotura tras envejecimiento de 200 h a 90°C	PV 3410	%	>90
Resistencia a la tracción en la rotura tras ciclo de envejecimiento de 24 h a 90°C/200 h a 90°C/95% de HR-24 h a 70°C	PV 3410	kPa	> 80
Alargamiento en la rotura tras ciclo de envejecimiento de 24 h a 90°C/200 h a 7 90°C/95% de HR-24 h a 70°C	PV 3410	%	>90
Resistencia al desgarro	PV 3410	N/cm	>2

Elasticidad	ASTM D3574H		
Deformación permanente por compresión del 50% durante 22 horas a 70°C	PV 3410	%	< 8
Deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo del 50% durante 22 h a 70°C tras ciclo de envejecimiento de 24 h a 90°C-200 h a 90°C/95% de HR/24 h a 70°C	PV 3410	%	<15
Tinción de PVC	PV 3937		

EJEMPLO 1

- 5 En las formulaciones 1A-1C, a continuación, se añadieron los componentes de catalizador *in situ* a la combinación de resina de la tabla 1. Los catalizadores de la formulación 1A no estaban bloqueados con un ácido, mientras que los catalizadores de las formulaciones 1B y 1C estaban bloqueados con un ácido carboxílico no polimérico y un ácido polimérico respectivamente.

Componentes de catalizador	Formulaciones		
	1A	1B	1C
JEFFCAT®TD-33A	0,25		
JEFFCAT®ZF-22	0,08		
JEFFCAT®ZF-10		0,2	0,2
JEFFCAT®DPA		1,02	1,0
Amina neutralizada con ácido láctico al 50%		0,50	
Amina neutralizada con copolímero de ácido acrílico-ácido maleico al 50%			0,29

- 10 JEFFCAT®TD-33A y JEFFCAT®ZF-22 son catalizadores de uso general, y JEFFCAT®ZF-10 y JEFFCAT®DPA son catalizadores de amina terciaria reactivos/de baja emisión, todos disponibles de Huntsman. El ácido láctico y el copolímero de ácido acrílico-ácido maleico están disponibles de Sigma-Aldrich Chemicals.

Resultados	Formulaciones		
	1A	1B	1C
Tiempo de crema, segundos	14	15	18
Tiempo de llenado del molde, segundos	98	128	98
Densidad moldeada, kilogramos por metro cúbico	51,74	52,22	51,90
Flujo de aire, litros por minuto	29,45	34,98	26,05
Tracción, Kpa	110,4	118,0	83,5
Alargamiento, %	189	206	179
Deformación permanente por compresión, 50%	6,46	9,02	5,63
Emisión, ug de carbono por gramo de espuma	13,55	9,02	5,63

- 15 Tal como puede observarse a partir de lo anterior la espuma preparada usando el catalizador bloqueado con ácido polimérico (1C) generalmente tenía mejores prestaciones que las otras espumas. Sorprendentemente, la emisión a partir de la espuma de la formulación 1C fue aproximadamente un tercio mejor que las emisiones a partir de la espuma bloqueada con ácido carboxílico (1B), aun cuando ambas espumas contenían los mismos catalizadores reactivos. Además, los catalizadores reactivos tienen normalmente propiedades de envejecimiento en húmedo, tales como deformaciones permanentes por compresión, que se consideran relativamente malas. Sin embargo, en el caso de este ejemplo, la espuma de la formulación 1C proporcionó una deformación permanente por compresión que era casi la mitad de 1B y mejor que 1A.

EJEMPLO 2

- 25 Las formulaciones 2A-2F son similares a las formulaciones 1A-1C porque los catalizadores estaban o bien no bloqueados, o bien bloqueados con un ácido no polimérico, o bien bloqueados con un ácido polimérico. Pero en este ejemplo, los componentes de catalizador se combinaron previamente para formar sales de catalizador; entonces se añadieron las sales de catalizador a la combinación de resina de la tabla 1.

Componentes de catalizador	Formulaciones					
	2A	2B	2C	2D	2E	2F
JEFFCAT®ZF-10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20
JEFFCAT®Z-130		0,92	1,11	1,11	1,10	1,10
JEFFCAT®ZR-50	0,68		0,68	0,68	0,85	0,85
Amina neutralizada con ácido láctico al 50%			0,42	0,52		
Amina neutralizada con copolímero de ácido acrílico-					0,50	0,32

ácido maleico al 50%						
----------------------	--	--	--	--	--	--

JEFFCAT®Z-130 y JEFFCAT®ZR-50 son catalizadores de amina reactivos/de baja emisión, disponibles de Huntsman. Otros componentes de catalizador están disponibles tal como se indicó anteriormente, en el ejemplo 1.

Resultados	Formulaciones					
	2A	2B	2C	2D	2E	2F
Tiempo de crema, segundos	11	9	12	16	14	18
Tiempo de llenado del molde, segundos	61	54	80	74	73	98
Densidad moldeada, kilogramos por metro cúbico	51,25		52,06	50,62	51,26	51,26
Flujo de aire, litros por minuto	23,5		25,2	26,05	15,57	14,72
Tracción, Kpa	101,4		98,0	118,0	113,9	104,9
Alargamiento, %	180		171	199	207	179
Deformación permanente por compresión, 50%			12,15	8,72	11,54	6,47
Emisión, ug de carbono por gramo de espuma	5,69	4,35	10,18	10,77	8,08	7,16

Tal como puede observarse a partir de los datos anteriores, las espumas preparadas usando las sales de catalizador bloqueado con ácido polimérico (2E y 2F) tenían emisiones que eran menores que las de las espumas preparadas usando un catalizador bloqueado con ácido no polimérico. Además, la deformación permanente por compresión de la espuma preparada según la formulación 2F estaba dentro de la especificación de PV 3410.

EJEMPLO 3

En el ejemplo 3, se usaron determinados catalizadores de amina para preparar catalizadores de sal de ácido polimérico tal como se indica en el diagrama de componentes de catalizador a continuación. Según las formulaciones 3A-3D, se combinó previamente un catalizador de sal de ácido polimérico con un catalizador de amina no bloqueado. Después de eso, se añadieron las combinaciones previas de catalizador a la combinación de resina de la tabla 1.

Componentes de catalizador	Formulaciones			
	3A	3B	3C	3D
JEFFCAT®ZF-10	0,15	0,15	0,15	
Sal de copolímero PAMA JEFFCAT®Z-130		0,7		
Sal de copolímero PAMA JEFFCAT® DPA	0,8			
Sal de copolímero PAMA JEFFCAT®TD-33A			0,36	
Sal de copolímero PAMA JEFFCAT®ZF-10				0,25
JEFFCAT® DPA				0,8

El polímero de poli(ácido acrílico-co-maleico) (PAMA) está disponible de Aldrich Chemical como una disolución al 50% de un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico, peso de fórmula 188,1, peso equivalente de ácido 62,7, y el poli(ácido acrílico), (PAA), peso molecular de 2000, al 50% en agua puede obtenerse de Aldrich Chemical, peso de fórmula, 73,07, peso equivalente 73,07. Los catalizadores JEFFCAT® están disponibles de Huntsman.

Resultados	Formulaciones			
	3A	3B	3C	3D
Tiempo de crema, segundos	24	17	20	12
Tiempo de llenado del molde, segundos	85	68	83	60
Densidad moldeada, kilogramos por metro cúbico	52,7	49,5	51,3	52,4
Flujo de aire, litros por minuto	32,0	32,0	44,17	22,3 7
Tracción, Kpa	103,5	94,5	91,8	82,8
Alargamiento, %	167	212	171	180
Deformación permanente por compresión, 50%	10,2	8,39	6,41	10,5 3
Deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo, 50%	9,47	9,38	8,83	8,73
Emisión, ug de carbono por gramo de espuma	5,04	5,08	6,59	5,34

Tal como puede observarse a partir de los resultados anteriores, las combinaciones de catalizadores bloqueados con ácido polimérico con un catalizador que no está bloqueado no alteran apreciablemente los efectos generales del catalizador bloqueado con ácido polimérico sólo. De hecho, las emisiones mejoran y las deformaciones permanentes por compresión tras envejecimiento en húmedo están todas dentro de la especificación de PV 3410.

Tal como puede observarse mediante los ejemplos 1-3, las emisiones totales de las espumas se reducen cuando se usa un catalizador bloqueado con ácido polimérico. Además, las emisiones son menores que las de aminas terciarias bloqueadas con mono-ácido o aminas terciarias que contienen mono-ácido e hidroxilo.

Sorprendentemente, las deformaciones permanentes por compresión tras envejecimiento en húmedo son generalmente mejores con espumas producidas con catalizadores bloqueados con ácido polimérico. Sin querer restringirse a la teoría, se cree que las sales de ácido polimérico inhiben las reacciones que provocan la degradación de la espuma con envejecimiento en húmedo. Adicionalmente, la velocidad de reacción es más lenta con los catalizadores bloqueados con ácido polimérico (tiempo de crema) aun cuando las partes moldeadas pueden desmoldearse más rápido que con espumas no bloqueadas con ácido. Sin querer restringirse a la teoría, esto permite una mejor distribución del líquido en el molde y menos imperfecciones provocadas por una mala distribución del líquido de las aminas no bloqueadas.

EJEMPLOS 4 y 5

Se produjeron las espumas de poliuretano de los ejemplos 4 y 5 usando MDI y TDI, respectivamente como isocianato. Generalmente, para preparar las espumas, se combinaron entre sí los componentes de resina. Después de eso, se mezclaron entre sí el componente de isocianato y la combinación de resina. Se añadieron los componentes de catalizador tal como se indica para los diferentes ejemplos. En la tabla 3, se proporcionan las cantidades de componentes en partes en peso, a menos que se indique otra cosa.

Tabla 3

Componente de resina	Ejemplo	
	4	5
Voranol®NC700		30,0
Voranol®NC630	100,0	70,0
Calidad de baja congelación de dietanolamina	0,82	1,76
Agua (3,64 total, ejemplo 4), agua (4,0 total, ejemplo 5)*	3,52	3,74
Voranol®CP 1421	1,28	
Dabco®DC 5169	0,27	0,8
Dabco®DC 5164	0,23	
Dabco®DC 2525		1,0
Componente de catalizador, para las formulaciones de los ejemplos 4 y 5		
	Ejemplos	
	4	5
Isocianato		
TDI		45,4
Suprasec®1056 MDI, peso equivalente de 128,44	56,67	
Índice de isocianato	98	97
* La cantidad total de agua incluye agua de otras fuentes tales como dietanolamina. Voranol®NC700 es poliál de copolímero de injerto de estireno disponible de Dow Chemical Company. Voranol®NC630 es un óxido de propileno de peso molecular 5000 basado en poliéter poliál con grupos reactivos ocupados por óxido de etileno usado para espumas moldeadas disponible de Dow Chemical Company. Calidad de baja congelación de dietanolamina es una disolución al ochenta y cinco % de dietanolamina disponible de Huntsman Corp. Voranol®CP 1421 es un poliál con óxido de etileno / óxido de propileno basado en glicerina para la apertura de células disponible de Dow Chemical Company. Dabco®DC 5169 es un tensioactivo de silicona disponible de Dow Corning. Dabco®DC 5164 es un tensioactivo de silicona disponible de Dow Corning. Dabco®DC 2525 es un tensioactivo de silicona disponible de Dow Corning. TDI es diisocianato de tolueno disponible de Dow Chemical Company. Suprasec®1056 es un diisocianato de metileno modificado disponible de Huntsman Corp.		

EJEMPLO 4

En las formulaciones 4A-4C, a continuación, los componentes de resina y los componentes de catalizador se mezclaron previamente durante 12 segundos. Después de eso, se añadió el isocianato a la combinación de resina/catalizador que entonces se mezcló durante 9 segundos. Se vertió la mezcla completada en un cilindro acoplado a un aparato de velocidad de elevación FOAMAT, disponible de Format Messtechnik GmbH. Se notifican a continuación los tiempos de inicio de la elevación (tiempo de crema) y el final de la elevación (tiempo de elevación) tal como se notifican a continuación mediante el FOAMAT, en el diagrama de resultados para el ejemplo 4.

Componentes de catalizador	Formulaciones		
	4A	4B	4C
JEFFCAT®DPA	0,85	0,85	0,85
Catalizador 8513-011-A	0,15		
Catalizador 8554-027-A (K-XP44)		0,15	
Catalizador 8554-027-B (K-XP97)			0,15

El catalizador 8513-011-A es una combinación del 54,3% de JEFFCAT®ZF-10, el 30,2% de agua y el 15,5% de Goodrite®K-732, el catalizador 8554-027-A es una combinación del 54,3% de JEFFCAT®ZF-10, el 30,2% de agua y el 15,5% de Goodrite®K-XP44, el catalizador 8554-027-B es una combinación del 54,3% de JEFFCAT®ZF-10, el 30,2% de agua y el 15,5% de Goodrite®K-XP-97. El poli(ácido acrílico) (PAA) Goodrite®K732 es un poli(ácido acrílico) de peso molecular 5500 en disolución acuosa con menos del 20% de grupos ácidos neutralizados con hidróxido de sodio a un pH por encima de 2,5, PAA Goodrite®XP-44 es un poli(ácido acrílico) de peso molecular 5500 sin neutralización parcial y PAA Goodrite®XP-97 es un poli(ácido acrílico) de peso molecular 2000 sin neutralización parcial del ácido. Los catalizadores JEFFCAT® están disponibles de Huntsman, y los poli(ácidos acrílicos) Goodrite® están disponibles de Noveon Corporation.

Resultados	Formulaciones		
	4A	4B	4C
Tiempo de crema, segundos	12	12	12
Tiempo de elevación, segundos	100,2	101,2	102,4

Según los datos anteriores, el uso de un homopolímero que estaba neutralizado previamente con sodio (4A) tenía tiempos de crema y tiempos de elevación que eran iguales que o similares a los de las formulaciones preparadas con los homopolímeros (4B y 4C) que no estaban neutralizados previamente.

EJEMPLO 5

En las formulaciones 5A-5F, se mezcló previamente catalizador de amina con un ácido polimérico y luego se añadió a la combinación de resina de la tabla 3, ejemplo 5. Después de eso, se añadió cada una de las combinaciones de resina con catalizador al isocianato. Se vertió cada una de las espumas resultantes en un molde de aluminio de 15x15x4 pulgadas que se calentó hasta 60°C. Se retiró cada espuma del molde tras 4 minutos y se trituró mecánicamente. Se prepararon espumas por triplicado para obtener los datos de fuerza para la trituración. Se determinó la fuerza para la trituración comprimiendo las espumas el 50% (2,0 pulgadas) con un disco de 2 pulgadas de diámetro acoplado a un dinamómetro Chatillion, que está disponible de Ametek Inc.

Componentes de catalizador	Formulaciones					
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
JEFFCAT®ZF-10	0,07	0,16	0,05	0,07	0,2	0,07
JEFFCAT®ZR-50	0,42			0,42		
JEFFCAT®DPA		0,5			0,57	
JEFFCAT®Z-130			0,75			0,6
PAMA	0,32	0,29	0,3			
PAA (Goodrite®K-732)				0,37	0,33	0,34
*Componentes de catalizador disponibles tal como se describió anteriormente.						

Resultados	Formulaciones					
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
Tiempo de llenado del molde, segundos	56	58	54	55	50	57
Fuerza para la trituración, psi	psi	20,6	20,57	18,92	21,5	22,51
Densidad de núcleo, kg por pie cúbico	37,92	37,92	37,76	37,12	37,6	37,92
(Densidad de núcleo, libras por pie cúbico)	(2,37)	(2,37)	(2,36)	(2,32)	(2,35)	(2,37)
Deformaciones permanentes por compresión al 50%, ambiente, %	4,43	3,95	4,22	3,26	4,16	3,05
Deformaciones permanentes por compresión tras envejecimiento en húmedo al 50%, %	3,84	5,18	6,32	5,53	5,14	5,17
Tracción, MPa	0,13927	0,15444	0,13996	0,13306	0,15788	0,15305

Resultados	Formulaciones					
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
(Tracción, psi)	(20,2)	(22,4)	(20,3)	(19,3)	(22,9)	(22,2)
Alargamiento, %	168	179	139	156	188	177
Desgarro, N/m	280	297,5	297,5	280	297,5	315
(Desgarro, libra por pulgada)	(1,6)	(1,7)	(1,7)	(1,6)	(1,7)	(1,8)

A partir de los resultados anteriores, puede observarse que cada una de las formulaciones 5A-5F cumple la especificación para la norma PV 3410 para al menos las propiedades de densidad de núcleo, deformación

permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo. Por tanto, las espumas basadas tanto en TDI como MDI, ya estén bloqueadas por un ácido polimérico que es un homopolímero o un heteropolímero tienen propiedades físicas que cumplen determinadas normas de especificación.

5 FORMULACIONES ADICIONALES

En la tabla 4, a continuación, se proporcionan formulaciones adicionales para catalizadores bloqueados con ácido polimérico. Estas formulaciones incluyen catalizadores bloqueados con poli(ácido acrílico-co-maleico) en espumas moldeadas con alta elasticidad.

Tabla 4

Catalizadores	Peso molecular	Gramos de ácido/10 gramos de catalizador				Peso eq. de PAMA	Peso eq. de catalizador
		10% de ácido	20% de ácido	30% de ácido	40% de ácido		
JEFFCAT®ZF-10	190,29	0,65	1,318	1,977	2,636	62,7	95,14
JEFFCAT®ZF-20	160,26	0,78	1,564	2,347	3,1299		80,13
JEFFCAT®ZR-70	133,19	0,47	0,941	1,412	1,883		133,19
JEFFCAT®DPA	218,34	0,57	1,148	1,723	2,297		109,17
JEFFCAT®ZR-50	244,387	0,769	1,539	2,309	3,078		81,46
JEFFCAT®Z-130	187,33	1,004	3,012	3,012	4,016		62,44
BisDMAPA urea	230,36	0,544	1,088	1,578	2,177		115,18
JEFFCAT®TR-90	342,552	0,549	1,098	1,647	2,196		114,18
DMAPA	102,18	1,227	2,454	3,681	4,9089		51,09
JEFFCAT®TD-33A	112,178	1,117	2,235	3,351	4,47		56,089

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una espuma de poliuretano que comprende:
 5 combinar un ácido polimérico y una amina terciaria para formar un catalizador; y
 combinar el catalizador, un isocianato y un polioliol para formar un poliuretano, en el que el ácido polimérico
 contiene al menos dos monómeros de repetición, en el que el primer monómero se selecciona del grupo
 que consiste en un ácido carboxílico insaturado y un anhídrido, y el segundo monómero es diferente del
 10 primer monómero.
2. Método según la reivindicación 1, en el que combinar un ácido polimérico y una amina terciaria incluye
 15 combinar el ácido polimérico y la amina terciaria para formar un catalizador que es una sal de ácido
 polimérico y luego combinar el catalizador de sal de ácido polimérico, isocianato y polioliol.
3. Método según la reivindicación 1, en el que combinar un ácido polimérico y una amina terciaria para formar
 un catalizador incluye combinar el ácido polimérico y la amina terciaria en la misma mezcla con el
 isocianato y polioliol, sin combinar previamente en primer lugar el ácido polimérico y la amina terciaria.
- 20 4. Método según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que combinar el catalizador, un isocianato y un polioliol incluye
 combinar uno o más isocianatos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de metilendifenilo
 (MDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), poli(triisocianato de metileno), poli(isocianatos de fenileno),
 MDI polimérico, MDI en bruto, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, TMXDI, y mezclas
 de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno (TDI) con el catalizador y polioliol.
- 25 5. Método según las reivindicaciones 2 ó 3, que comprende además añadir uno o más de un agente de
 reticulación, un tensioactivo de silicona, un extensor de cadena, un agente ignífugo y un pigmento o bien al
 catalizador, o bien al isocianato o bien al polioliol.
- 30 6. Método según las reivindicaciones 2 ó 3, que incluye preparar una espuma de poliuretano que tiene una
 deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en
 húmedo de menos del 30,0%, en el que la deformación permanente por compresión se mide según la
 norma ASTM D 3574.
- 35 7. Método según la reivindicación 2 ó 3, que incluye preparar una espuma de poliuretano que forma menos de
 25,0 microgramos de carbono por gramo de la espuma de poliuretano, en el que la emisión de carbono se
 mide según el procedimiento PV3341.
- 40 8. Método según la reivindicación 1, que incluye preparar una espuma de poliuretano que tiene una
 deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en
 húmedo de menos del 20,0%, en el que la deformación permanente por compresión y deformación
 permanente por compresión tras envejecimiento en húmedo se mide según la norma ASTM D 3574.
- 45 9. Método según la reivindicación 1, que incluye preparar una espuma de poliuretano que tiene una
 deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en
 húmedo de menos del 15,0% y que forma menos de 15 microgramos de carbono por gramo de espuma
 formada, en el que la deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión
 tras envejecimiento en húmedo se mide según la norma ASTM D 3574 y la emisión de carbono según el
 50 procedimiento PV3341.
10. Método según la reivindicación 1, que incluye preparar una espuma de poliuretano que tiene una
 deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en
 húmedo de menos del 10,0% y menos de 10 microgramos de carbono por gramo de espuma formada, en el
 que la deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras
 55 envejecimiento en húmedo se mide según la norma ASTM D 3574 y la emisión de carbono según el
 procedimiento PV3341.
11. Método según la reivindicación 1, que incluye preparar una espuma de poliuretano que tiene una
 deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras envejecimiento en
 húmedo de menos del 10,0% y menos de 5 microgramos de carbono por gramo de espuma formada, en el
 que la deformación permanente por compresión y deformación permanente por compresión tras
 60 envejecimiento en húmedo se miden según la norma ASTM D 3574.
12. Composición que comprende:
 65 un ácido polimérico; y

un catalizador de amina terciaria, formando dicho ácido polimérico y dicho catalizador un catalizador bloqueado con ácido polimérico,

- 5 en la que el ácido polimérico contiene al menos dos monómeros de repetición en la que el primer monómero se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado y un anhídrido, y el segundo monómero es diferente del primer monómero.
- 10 13. Composición según las reivindicaciones 13 ó 14, en la que el ácido insaturado y el anhídrido se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico (ácido propenoico), ácido y anhídrido maleico, ácido furoico (ácido piromúico), ácido fumárico (ácido bolético, ácido liquénico, ácido alomaleico, ácido transbutenodioico), ácido sórbico (ácido 2-4-hexadienoico), ácido tíglico (ácido metilcrotónico, ácido crotonólico, ácido trans-2-metil-2-butenico), ácido linoleico, ácido linolénico, ácido licánico (ácido 4-ceto-9,11,13-octadectrienoico) y otros ácidos que contienen dobles enlaces que pueden reaccionar con monómeros o dímeros insaturados etilénicos.
- 15 14. Composición según la reivindicación 12, en la que el primer monómero es un ácido carboxílico insaturado, y el segundo monómero diferente se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado diferente, un anhídrido y otro monómero.
- 20 15. Composición según la reivindicación 12, en la que el primer monómero es un anhídrido, y el segundo monómero diferente se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico insaturado, un anhídrido diferente y otro monómero.
- 25 16. Composición según la reivindicación 12, en la que el otro monómero es un monómero de vinilo seleccionado del grupo que consiste en estireno, etileno, propileno, butileno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo.
- 30 17. Composición según la reivindicación 12, en la que el ácido polimérico está parcialmente neutralizado con un metal alcalino del grupo uno o del grupo dos.
- 35 18. Composición según la reivindicación 12, en la que el catalizador es una o más aminas terciarias seleccionadas del grupo que consiste en trietilendiamina; imidazoles sustituidos tales como 1,2-dimetilimidazol, 1-metil-2-hidroxietilimidazol; N,N'-dimetilpiperazina o piperazinas sustituidas tales como aminoetilpiperazina o bis(N-metilpiperazina)etilurea o N,N',N'-trimetilaminoetilpiperazina; N-metilpirrolidinas y metilpirrolidinas sustituidas tales como 2-aminoetil-N-metilpirrolidinas o bis(N-metilpirrolidin)etilurea; u otras aminoalquileas terciarias o bis(aminoalquil terciario)urea tal como N,N-(3-dimetilaminopropil)urea; 3-dimetilaminopropilamina; N,N,N''-tetrametildipropilentriamina; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-1,3-propanodiamina; N,N-dimetilamino-N',N'-bis(hidroxil-(2)-propilpropilen(1,3)diamina; tetrametilguanidina; dimetilaminopropilamina, 1,2-bis-diisopropanol(3-dimetilaminopropilamina), piperidinas sustituidas y aminotriazinas tales como N,N-dimetilaminopropil-S-triazina; N-alquilmorfolinas tales como N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-butilmorfolina, y dimorfolinodietiléter; N,N-dimetilaminoetanol; N,N-dimetilaminoetoxietanol; bis(dimetilaminopropil)-amino-2-propanol; bis(dimetilamino)-2-propanol; bis(N,N-dimetilamino)etiléter; N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis-(aminoetil)éter; N,N-dimetilaminoetil-N'-metilaminoetanol; tetrametiliminobispropilamina, y mezclas de los mismos.
- 45 19. Composición según la reivindicación 12, en la que la razón molar de ácido polimérico con respecto a catalizador oscila entre 1:0,05 y 1:100.