

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 795**

51 Int. Cl.:

C08J 9/06 (2006.01)

C08L 23/28 (2006.01)

C08K 5/08 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/US2013/025024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13119731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13747075 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2812385**

54 Título: **Agentes de soplado, pre-mezclas de espumas y espumas que contienen agente de soplado de olefina halogenada y absorbente**

30 Prioridad:

10.02.2012 US 201261597410 P

06.02.2013 US 201313760866

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

15.02.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

**115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**LING, YIU KEUNG;
WILLIAMS, DAVID, J. y
BOGDAN, MARY, C.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 654 795 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

Agentes de soplado, pre-mezclas de espumas y espumas que contienen agente de soplado de olefina halogenada y absorbente

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención pertenece a espumas de poliuretano y poliisocianurato y a pre-mezclas de espuma, a agentes de soplado, sistemas de catalizador, materiales adsorbentes y a métodos para la preparación de los mismos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las espumas de poliuretano o poliisocianurato rígidas a semirrígidas tienen utilidad en una amplia diversidad de aplicaciones de aislamiento que incluyen sistemas de techado, paneles de construcción, aislamiento de revestimientos de edificios, espumas aplicadas por pulverización, espumas de uno y dos componentes, aislamiento para frigoríficos y congeladores, y en revestimiento integral para aplicaciones tales como volantes y otras partes de cabinas automotrices o aeroespaciales, suelas de zapatos, sistemas de retención de parques de atracciones y similares. La aceptación comercial a gran escala de las espumas de poliuretano está vinculada a la capacidad de proporcionar un buen equilibrio de propiedades. Por ejemplo, las espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato de valor comercial proporcionan un excepcional aislamiento térmico, excelentes propiedades de resistencia al fuego y propiedades estructurales superiores a densidades razonablemente bajas.

20 Es conocido en la técnica producir espumas de poliuretano y poliisocianurato rígidas o semirrígidas haciendo reaccionar un poliisocianato con uno o más polioles en presencia de uno o más agentes de soplado, uno o más catalizadores, uno o más tensioactivos y, opcionalmente, otros ingredientes. Se han utilizado muchos tipos diferentes de materiales como agentes de soplado, incluidos determinados hidrocarburos, fluorocarburos, clorocarburos, clorofluorocarburos, hidrocloreofluorocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, aldehídos, alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos u otros materiales generadores de gas. El material generador de gas más comúnmente utilizado es el agua, que reacciona con el MDI polimérico para generar CO₂. El calor se genera cuando el poliisocianato reacciona con el polioliol y volatiliza el agente de soplado contenido en la mezcla líquida, formando con ello burbujas en su interior. En el caso de materiales generadores de gas, las especies gaseosas se generan por descomposición térmica o reacción con uno o más de los ingredientes utilizados para producir la espuma de poliuretano o poliisocianurato. A medida que avanza la reacción de polimerización, la mezcla líquida se convierte en un sólido celular, atrapando el agente de soplado en las celdillas de la espuma. En algunas formulaciones, si no se utiliza un tensioactivo en la composición de formación de espuma, las burbujas tienden a pasar a través de la mezcla líquida sin formar una espuma o formando una espuma con celdillas grandes e irregulares que la hacen menos útil que lo deseado para muchas aplicaciones.

30 La industria de la espuma ha utilizado históricamente como agentes de soplado determinados fluorocarburos líquidos debido a su facilidad de uso y su capacidad para producir espumas con propiedades superiores de aislamiento mecánico y térmico. Determinados fluorocarburos no sólo actúan como agentes de soplado en virtud de su volatilidad, sino que también son encapsulados o arrastrados en la estructura de celdillas cerradas de la espuma rígida y son el principal contribuyente a las ventajosas propiedades de conductividad térmica baja, comúnmente denominadas factor k o valor lambda de las espumas de uretano rígidas. El factor k es la tasa de transferencia de energía térmica por conducción a través de un pie cuadrado de un material homogéneo de una pulgada de espesor en una hora, en donde hay una diferencia de un grado Fahrenheit perpendicularmente a través de las dos superficies del material. Dado que la utilidad de las espumas de tipo de poliuretano de celdillas cerradas se basa, en parte, en sus propiedades de aislamiento térmico, sería ventajoso identificar materiales que produzcan espumas con un factor k más bajo.

45 Agentes de soplado preferidos también tienen un bajo potencial de calentamiento global. Entre estos se encuentran determinadas hidrohlo-olefinas que incluyen hidrofuro-olefinas de las cuales trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)) y 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzzm(Z)) son de interés particular e hidrocloreofuro-olefinas, de las cuales 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) (que incluye tanto isómeros cis como trans y combinaciones de los mismos) son de particular interés. Los procedimientos para la fabricación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se describen en las patentes de EE.UU. 7.230.146 y 7.189.884. Procedimientos para la fabricación de trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se describen en las patentes de EE.UU. 6.844.475 y 6.403.847.

50 En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones pre-mezcladas. Típicamente, la formulación de espuma se pre-mezcla en dos componentes. Los materiales brutos compatibles con poliisocianato y opcionalmente isocianato, que incluyen, pero no se limitan a, determinados agentes de soplado y tensioactivos no reactivos, comprenden el primer componente, al que se alude comúnmente como el componente "A". Un polioliol o mezcla de polioles, uno o más tensioactivos, uno o más catalizadores, uno o más agentes de soplado y otros componentes opcionales que incluyen, pero no se

limitan a ignífugos, colorantes, compatibilizadores y solubilizantes comprenden el segundo componente, al que se alude comúnmente como el componente "B". Por consiguiente, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente reuniendo los componentes secundarios A y B, ya sea mezclándolos manualmente para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, losas, laminados, paneles de vertido en el lugar y otros elementos, espumas aplicadas por pulverización, espumas y similares. Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes tales como ignífugos, colorantes, agentes de soplado auxiliares y otros polioles al cabezal de mezcla o al sitio de reacción. Lo más conveniente, sin embargo, es que todos están incorporados en un componente B.

La solicitante ha llegado a apreciar que un inconveniente de los sistemas de dos componentes, especialmente los que utilizan determinadas hidrohalo-olefinas, que incluyen 1234ze(E), 1336mzzm(Z) y 1233zd(E), es la vida útil de la composición secundaria B. Normalmente, cuando se produce una espuma reuniendo los componentes secundarios A y B, se obtiene una buena espuma. Sin embargo, la solicitante ha encontrado que si se envejece la composición de pre-mezcla de polioliol que contiene un agente de soplado de olefina halogenada y un catalizador típico que contiene amina, pueden producirse efectos perjudiciales antes del tratamiento con el poliisocianato. Por ejemplo, la solicitante ha encontrado que este tipo de formulaciones pueden producir una composición espumable que tiene un aumento indeseable en el tiempo de reactividad y/o una subsiguiente coalescencia de las celdillas. Las espumas resultantes son de menor calidad y/o incluso pueden colapsarse durante la formación de la espuma, conduciendo a una estructura deficiente de la espuma-

SUMARIO

Un aspecto de la presente invención proporciona composiciones de agente de soplado, composiciones espumables y métodos de formación de espuma que comprenden un componente de hidrohalo-olefina, tensioactivo y al menos un adsorbente, siendo dicho adsorbente de un tipo eficaz y presente en una cantidad efectiva para reducir, y preferiblemente reducir sustancialmente el contenido de ion halógeno en la composición. Aunque la solicitante no pretende estar ligada a o limitarse a teoría de operación particular alguna, la solicitante ha observado y determinado que la estabilidad al almacenamiento disminuida de determinadas composiciones de pre-mezcla de polioliol se origina, al menos en parte, de la reacción de determinados catalizadores de amina con determinadas hidrohalo-olefinas que liberan iones halógenos en la composición. La solicitante ha determinado que la presencia de tales iones halógeno en la composición o parte de la composición que contiene el tensioactivo, y particularmente el tensioactivo de silicona polimérico, tiene un impacto negativo sobre la capacidad del tensioactivo para lograr la función deseada, particularmente al disminuir el peso molecular del o de los tensioactivos de silicona poliméricos, presentes en la composición. Si bien es posible resolver el problema separando el agente de soplado, el tensioactivo y el catalizador, por ejemplo, añadiendo el agente de soplado, el catalizador de amina o el tensioactivo al poliisocianato (componente "A") o introduciendo el agente de soplado, el catalizador de amina o tensioactivo utilizando una corriente separada del componente "A" o "B", una solución preferida es aquella que no requiere un cambio en la forma en que se fabrican típicamente las espumas. La solicitante ha descubierto que la adición de determinados agentes o materiales adsorbentes puede utilizarse para reducir eficazmente el contenido de los iones halógeno en la composición hasta el punto de reducir sustancialmente, y preferiblemente eliminar sustancialmente el problema de la degradación del tensioactivo y la pérdida de función. Por consiguiente, la inclusión de tales agentes de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención da como resultado la capacidad de producir espumas de buena calidad incluso si los componentes de la mezcla de polioles se han mantenido juntos, tal como ocurriría en el almacenamiento, por ejemplo, durante varias semanas o meses. Las espumas resultantes preferidas, y particularmente las espumas preferidas semirrígidas de poliuretano y poliisocianurato, se caracterizan por una estructura uniforme fina y poco o ningún colapso mensurable de la espuma.

En determinadas realizaciones, la presente invención se refiere a composiciones de pre-mezcla de polioliol que incluyen un agente adsorbente con una combinación de al menos un agente de soplado, un polioliol, al menos un tensioactivo (que incluye un tensioactivo de silicona y/o no de silicona) y un catalizador (que incluye una amina y/o catalizador no amina), en donde el agente de soplado comprende una hidrohalo-olefina, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, fluoroclorocarburo, hidrocarburo halogenado, material generador de CO₂, o combinaciones de los mismos.

En determinados aspectos amplios de la presente invención, se contempla que el agente adsorbente pueda ser cualquier material que reduzca sustancialmente y preferiblemente elimine sustancialmente la capacidad de los iones halógeno (p. ej., iones fluoruro) de degradar el tensioactivo de silicona, y/o mejore de forma mensurable la vida útil de la composición con respecto a la misma composición sin el agente adsorbente. En determinadas realizaciones, el material adsorbente es un captador de iones halógeno, que puede incluir, pero no se limita a un gel de sílice, sílice de pirólisis, carbón vegetal activado, sulfato de calcio, cloruro de calcio, arcilla de montmorillonita, un tamiz molecular o combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, el captador de iones halógeno es un tamiz molecular que tiene un diámetro de poro adaptado para absorber los iones halógeno, particularmente iones fluoruro. Un diámetro de los poros de este tipo puede incluir un diámetro dentro del intervalo de aproximadamente 3 Å a

aproximadamente 10 Å, en realizaciones adicionales entre aproximadamente 3 Å y aproximadamente 8 Å y en realizaciones aún adicionales entre aproximadamente 5 Å y aproximadamente 8 Å.

5 Los materiales adsorbentes se proporcionan en una cantidad efectiva, que puede ser cualquier cantidad para lograr las ventajas proporcionadas en esta memoria o como se define en esta memoria de otro modo. En determinadas realizaciones, el material adsorbente se proporciona en una cantidad entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 20% en peso, entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 10% en peso, entre aproximadamente 0,3% en peso y aproximadamente 8% en peso, o entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de los componentes que se mantendrán juntos en la composición antes del uso.

10 La hidrohalo-olefina de la invención incluye 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno o estereoisómeros de los mismos, y combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos.

Ventajas y realizaciones adicionales de la presente invención resultarán fácilmente evidentes para un experto en la técnica, en base a la descripción y a los Ejemplos proporcionados en esta memoria.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

15 La presente invención se refiere, en parte, al uso de materiales adsorbentes en composiciones espumables de agente de soplado y espumas para mejorar la eficacia de la composición, especialmente la eficacia de la composición en la que habrá un período de tiempo sustancial después de la formación de la composición, pero antes del uso, que en realizaciones preferidas mejora la estabilidad al almacenamiento de la composición. Aunque no necesariamente se limita a la invención, y sin estar ligados a teoría particular de operación alguna, se cree que en composiciones de pre-mezcla de poliol que utilizan un agente de soplado de hidrohalo-olefina y un catalizador de amina, el catalizador de amina reacciona con el agente de soplado para producir iones halógeno tales como iones fluoruro. Se cree que una reacción de este tipo conduce a una disminución en la reactividad del agente de soplado. Se cree, además, que el ion halógeno, tal como el ion fluoruro, reacciona con el tensioactivo de silicona presente en tales composiciones para producir un tensioactivo de peso molecular medio inferior, que es menos eficaz que el originalmente pretendido. Se cree que tal agotamiento/degradación dentro de la composición da como resultado un proceso de formación de espuma que resulta en una integridad reducida de la pared de las celdillas de la espuma y/o la forma y/o tamaño de la celdilla y, por lo tanto, produce una espuma que está sujeta a niveles superiores a los deseados de colapso de las celdillas.

30 Un aspecto de la presente invención proporciona composiciones de pre-mezcla de poliol que incluyen una combinación de uno o más materiales o agentes adsorbentes con al menos un agente de soplado de halo-olefina, uno o más polioles, uno o más tensioactivos (incluyen silicona y/o tensioactivo no de silicona), y uno o más catalizadores (que incluyen catalizadores de amina y/o de no amina). En una realización no limitativa, el o los materiales adsorbentes pueden ser cualquier material que reduzca y preferentemente reduzca sustancialmente, y aún más preferiblemente, niegue sustancialmente a los iones halógeno la capacidad de interactuar negativamente con el tensioactivo en la composición. En determinadas realizaciones, dicho o dichos materiales adsorbentes sustancialmente separan o están adaptados para separar sustancialmente iones fluoruro de la capacidad de interactuar negativamente con el tensioactivo en la composición, tales como los iones producidos mediante la reacción del agente de soplado de halo-olefina con un o unos catalizadores de amina. En determinadas realizaciones, el o los materiales adsorbentes reducen sustancialmente y/o de forma mensurable la degradación de al menos el tensioactivo de silicona y/o mejoran de forma mensurable/sustancialmente la vida útil de la composición.

45 El material adsorbente es un captador de iones halógeno, que incluye gel de sílice, sílice de pirólisis, carbón vegetal activado, cloruro de calcio, arcilla de montmorillonita, un tamiz molecular, o combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, el captador de iones halógeno es un tamiz molecular que tiene un diámetro de poros específico adaptado para absorber los iones halógeno, particularmente iones fluoruro. Un diámetro de poros de este tipo puede incluir, pero no se limita a un diámetro dentro del intervalo de aproximadamente 3 Å a aproximadamente 10 Å, en realizaciones adicionales entre aproximadamente 3 Å y aproximadamente 8 Å, o entre aproximadamente 5 Å y aproximadamente 8 Å. Realizaciones de tamices moleculares de este tipo incluyen, pero no se limitan a tamices moleculares Tipo 5A - Tipo 13X, tales como los producidos por UOP, LLC.

50 Los materiales adsorbentes se proporcionan preferiblemente a la composición en una cantidad efectiva. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "cantidad efectiva", en lo que se refiere a los materiales adsorbentes, significa cualquier cantidad que separe suficientes iones halógeno (p. ej., iones fluoruro) de la composición para potenciar la estabilidad de la composición tal como se describió anteriormente. Preferiblemente, la "cantidad efectiva" es suficiente para reducir sustancialmente la degradación de al menos el tensioactivo de silicona y/o mejora sustancialmente o de otra manera de manera mensurable la vida útil de la composición. En determinadas realizaciones preferidas, el tipo y la cantidad de material adsorbente de acuerdo con la presente invención es eficaz para proporcionar un Retraso al Envejecimiento Acelerado (al que también se alude en ocasiones en esta memoria

como AGD) en el colapso de las celdillas de al menos un (1) día, más preferiblemente al menos dos (2) días e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente cinco (5) días. Tal como se utiliza en esta memoria, AGD significa el retraso en el colapso de las celdillas que se produce de acuerdo con los ensayos de envejecimiento acelerado en los Ejemplos, en comparación con la misma formulación sin el material adsorbente. En determinadas realizaciones, el material adsorbente se proporciona en una cantidad entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 20% en peso, entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 10% en peso, entre aproximadamente 0,3% en peso y aproximadamente 8% en peso, o entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 5% en peso de la composición, basado en el peso total de los componentes que están presentes juntos en la composición antes del uso. La pre-mezcla de poliol se mezcla a fondo con tales cantidades de los materiales adsorbentes para un rendimiento óptimo. El material adsorbente se puede mezclar en la pre-mezcla de poliol durante el proceso de mezclado de la pre-mezcla de poliol y almacenar en tambores o recipientes del almacenamiento estándares para el almacenamiento y/o el suministro a los usuarios.

A. EL (LOS) AGENTE(S) DE SOPLADO DE HIDROHALO-OLEFINA

El agente de soplado de hidrohala-olefina puede incluir al menos un haloalqueno tal como un fluoroalqueno o clorofluoroalqueno que contiene de 3 a 4 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono-carbono. Hidrohala-olefinas preferidas no incluyen exclusivamente trifluoropropenos, tetrafluoropropenos tales como (1234), pentafluoropropenos tales como (1225), clorotrifluoropropenos tales como (1233), clorodifluoropropenos, clorotrifluoropropenos, clorotetrafluoropropenos, hexafluorobutenos (1336) y combinaciones de estos. Se describen 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 (1234ze); 1,1,3,3-tetrafluoropropeno; 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye), 1,1,1-trifluoropropeno; 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropeno (1225zc) y 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (1225yc); (Z)-1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (1225yez); 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzzm) o combinaciones de los mismos, y cualquiera y todos los estereoisómeros de cada uno de estos. Agentes de soplado adicionales que pueden utilizarse solos o en combinación con los anteriores se proporcionan en la solicitud de patente publicada de EE.UU. N° 2009/0253820, incluidas, entre otras, las páginas 3-5.

Las hidrohala-olefinas preferidas tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no superior a 150, más preferiblemente no superior a 100 e incluso más preferiblemente no superior a 75. Tal como se utiliza en esta memoria, el "GWP" se mide con relación al dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte temporal de 100 años, según se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, un informe del Proyecto Global de Investigación y Vigilancia del Ozono de la Asociación Meteorológica Mundial". Las hidrohala-olefinas preferidas también tienen preferiblemente un Potencial de Agotamiento de Ozono (ODP) no superior a 0,05, más preferiblemente no superior a 0,02 e incluso más preferiblemente aproximadamente cero. Tal como se utiliza en esta memoria, el "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, Un informe del Proyecto Global de Investigación y Vigilancia del Ozono de la Asociación Meteorológica Mundial", que se incorpora en esta memoria como referencia.

En determinados aspectos, el componente de agente de soplado de hidrohala-olefina incluye al menos uno o una combinación de 1234ze(E), 1233zd(E), y mezclas de isómeros de los mismos y/o 1336mzzm(Z), y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, fluoroclorocarburo, hidrocarburo halogenado, éter, éter fluorado, éster, alcohol, aldehído, cetona, ácido orgánico, material generador de gas, agua o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de agentes de soplado de hidrohala-olefinas de la presente invención también pueden incluir uno o más agentes de co-soplado opcionales. En un determinado aspecto, no limitativo, tales agentes de co-soplado incluyen agua, ácidos orgánicos que producen CO₂ y/o CO, hidrocarburos; éteres, éteres halogenados; ésteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, pentafluorobutano; pentafluoropropano; hexafluoropropano; heptafluoropropano; trans-1,2-dicloroetileno; metilal, formiato de metilo; 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (124); 1,1-dicloro-1-fluoroetano (141b); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (134); 1-cloro-1,1-difluoroetano (142b); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (365mfc); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (227ea); triclorofluorometano (11); diclorodifluorometano (12); diclorofluorometano (22); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (236fa); 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (227ea), difluorometano (32); 1,1-difluoroetano (152a); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa); butano; isobutano; pentano normal; isopentano; ciclopentano, o combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, el o los agentes de co-soplado incluyen uno o una combinación de agua y/o pentano normal, isopentano o ciclopentano, que pueden estar provistos de uno o una combinación de los agentes de soplado de hidrohala-olefina comentados en esta memoria. Agentes de co-soplado adicionales pueden incluir cualquiera de tales agentes de soplado que sean conocidos o de otro modo utilizables en una espuma, composición espumable o pre-mezcla de espuma. Ejemplos no limitativos de tales agentes de co-soplado se proporcionan en la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. N° 2009/0253820, incluidas las páginas 5-7.

El componente de agente de expansión está habitualmente presente en la composición de pre-mezcla de poliol en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 25% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso, en peso de la composición de pre-mezcla de poliol. Cuando están presentes tanto una hidrohalo-olefina como un agente de soplado opcional, el componente de hidrohalo-olefina está habitualmente presente en el componente de agente de soplado en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 90% en peso, preferiblemente de aproximadamente 7% en peso a aproximadamente 80% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 70% en peso, en peso del componente de agente de soplado; y el agente de soplado opcional está habitualmente presente en el componente de agente de soplado en una cantidad de aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 93% en peso a aproximadamente 20% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 30% en peso, en peso del componente de agente de soplado.

B. EL COMPONENTE POLIOL

El componente poliol, que incluye mezclas de polioles, puede ser cualquier poliol que reacciona de manera conocida con un isocianato en la preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato. Polioles útiles comprenden uno o más de un poliol que contiene sacarosa; fenol, un poliol que contiene fenol-formaldehído; un poliol que contiene glucosa; un poliol que contiene sorbitol; un poliol que contiene metilglucósido; un poliéster-poliol aromático; glicerol; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; copolímeros de injerto de poliéter-polioles con un polímero de vinilo; un copolímero de un poliéter-poliol con una poliurea; uno o más de (a) condensados con uno o más de (b), en donde (a) se selecciona de glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilolpropano, etilendiamina, pentaeritritol, aceite de soja, lecitina, aceite de palma, aceite de palma, y aceite de ricino; y (b) se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno; y combinaciones de los mismos. Normalmente, el componente poliol está presente en la composición de pre-mezcla de poliol en una cantidad de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 95% en peso, preferiblemente de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 95% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, en peso de la composición de pre-mezcla de poliol.

C. TENSIOACTIVO

En determinados aspectos, la composición de pre-mezcla de poliol contiene un tensioactivo de silicona. El tensioactivo de silicona se utiliza para ayudar en la formación de espuma a partir de la mezcla, así como para influir o controlar el tamaño de las burbujas de la espuma de manera que se obtenga una espuma de una estructura de las celdillas deseada. En muchas realizaciones, se desea una espuma con pequeñas burbujas o celdillas de tamaño uniforme en su interior, ya que tiene las propiedades físicas más deseables tales como resistencia a la compresión y conductividad térmica. Además, es deseable tener una espuma con celdillas estables que no se colapsen antes de la formación o durante el aumento de la espuma.

Generalmente, los tensioactivos de silicona son adaptables para su uso en la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato de la presente invención, y muchos de tales tensioactivos están disponibles bajo una serie de nombres comerciales conocidos por los expertos en esta técnica. Se ha encontrado que este tipo de materiales son aplicables en una amplia gama de formulaciones que permiten una formación uniforme de celdillas y el máximo atrapamiento de gases para conseguir estructuras de espuma de muy baja densidad. El tensioactivo de silicona preferido comprende un copolímero de bloques de polisiloxano y polioxialquileño. Algunos tensioactivos de silicona representativos útiles para esta invención son L-5130, L-5180, L-5340, L-5440, L-6100, L-6900, L-6980 y L-6988 de Momentive; DC-193, DC-197, DC-5582 y DC-5598 de Air Products; y B-8404, B-8407, B-8409 y B-8462 de Evonik Industries AG de Essen, Alemania. Otros se describen en las patentes de EE.UU. 2.834.748; 2.917.480; 2.846.458 y 4.147.847. Habitualmente, el componente tensioactivo de silicona está presente en la composición de pre-mezcla de poliol en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 5,0% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1,0% en peso a aproximadamente 4,0% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1,5% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, en peso de la composición de pre-mezcla de poliol.

La composición de pre-mezcla de poliol también/o alternativamente puede contener un tensioactivo que no es de silicona. Tensioactivos no de silicona útiles incluyen tensioactivos no silicona no iónicos, tensioactivos no silicona aniónicos, tensioactivos no silicona catiónicos, tensioactivos no silicona anfólicos, tensioactivos no silicona semi-polares, tensioactivos no silicona de iones híbridos y combinaciones de los mismos. Tensioactivos de este tipo incluyen, pero no se limitan a los descritos en la Solicitud Publicada de EE.UU. N° 2009/0099273, cuyo contenido se incorpora en esta memoria como referencia.

Tensioactivos no silicona útiles para uso en la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato están disponibles bajo un cierto número de nombres comerciales conocidos por los expertos en esta técnica. Se ha encontrado que tales materiales son aplicables en una amplia gama de formulaciones que permiten la formación

uniforme de celdillas y el máximo atrapamiento de gases para conseguir estructuras de espuma de muy baja densidad. Un tensioactivo no silicón no iónico preferido es LK-443 que está disponible comercialmente de Air Products Corporation.

D. EL SISTEMA DE CATALIZADOR

- 5 La composición de pre-mezcla de polioliol de la invención contiene a continuación un sistema de catalizador. En un aspecto, tales aminas tienen la fórmula $R_1R_2N-[A-NR_3]_nR_4$, en donde cada uno de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 es independientemente H, un alquilo C_1 a C_8 , un grupo alquenoilo C_1 a C_8 , un grupo alcohol C_1 a C_8 o un grupo éter C_1 a C_8 , o R_1 y R_2 juntos forman un grupo alquilo C_5 a C_7 cíclico, un grupo alquenoilo C_5 a C_7 cíclico, un grupo alquilo C_5 a C_7 heterocíclico o un grupo alquenoilo C_5 a C_7 heterocíclico; A es un grupo alquilo C_1 a C_5 , un grupo alquenoilo C_1 a C_5 o un éter; n es 0, 1, 2 o 3. En realizaciones adicionales, el sistema de catalizador incluye un catalizador de amina que incluye aminas y/o aductos estéricamente impedidos de una amina y un ácido orgánico.

- 15 Aminas útiles incluyen una amina primaria, amina secundaria o amina terciaria. Catalizadores de amina terciaria útiles no incluyen exclusivamente dicitclohexilmetilamina; etildiisopropilamina; dimetilciclohexilamina; dimetilisopropilamina; trietilendiamina, metilisopropilbencilamina; metilciclopentilbencilamina; isopropil-sec.-butil-trifluoroetilamina; dietil-(α -feniletíl)amina, tri-n-propilamina, o combinaciones de los mismos. Catalizadores de aminas secundarias útiles no incluyen exclusivamente dicitclohexilamina; t-butilisopropilamina; di-t-butilamina; ciclohexil-t-butilamina; di-sec.-butilamina, dicitclohexilamina; di-(α -trifluorometiletíl)amina; di-(α -feniletíl)amina; o combinaciones de los mismos. Catalizadores de aminas primarias útiles no incluyen exclusivamente: trifenilmetilamina y 1,1-dietil-n-propilamina

- 20 Otras aminas útiles incluyen morfolinás, imidazoles, compuestos que contienen éter y similares. Estos incluyen, pero no están limitados a, lo siguiente:

- dimorfolinodietiléter
N-etilmorfolina
25 N-metilmorfolina
bis(dimetilaminoetil)éter
imidazol
n-metilimidazol
1,2-dimetilimidazol
30 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
35 bis(dimetilaminopropil)éter.

El catalizador de amina está habitualmente presente en la composición de pre-mezcla de polioliol en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3,5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, en peso de la composición de pre-mezcla de polioliol.

- 40 La composición de pre-mezcla de polioliol puede comprender opcionalmente, además, un catalizador distinto de amina, que puede utilizarse solo o junto con un catalizador de amina. En una realización, los catalizadores distintos de amina son compuestos inorgano- u organo-metálicos. Compuestos inorgano- u organo-metálicos útiles incluyen, pero no se limitan a sales orgánicas, haluros de ácido de Lewis o similares, de cualquier metal, incluidos, pero no limitados a metales de transición, metales post-transición (pobres), metales de tierras raras (p. ej., lantánidos), metaloides, metales alcalinos, metales alcalinotérreos o similares. Ejemplos de tales metales pueden incluir, pero no se limitan a bismuto, plomo, estaño, zinc, cromo, cobalto, cobre, hierro, manganeso, magnesio, potasio, sodio, titanio, mercurio, zinc, antimonio, uranio, cadmio, torio, aluminio, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, zirconio, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos de catalizadores inorgano- u organo-metálicos de este tipo incluyen, pero no se limitan a nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, naftanato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sales de estaño de ácidos carboxílicos, sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos, acetato de potasio, octoato de potasio, 2-etilhexoato de potasio, sales de

- potasio de ácidos carboxílicos, sales de zinc de ácidos carboxílicos, 2-etilhexanoato de zinc, sales de glicina, sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos, N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato de sodio, 2-etilhexanoato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño o combinaciones de los mismos. Estos catalizadores están habitualmente presentes en la composición de pre-mezcla de polioliol en una cantidad de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,35% en peso a aproximadamente 2,0% en peso, % en peso de la composición de pre-mezcla de polioliol. Si bien estas son cantidades habituales, la cantidad cuantitativa del catalizador anterior puede variar ampliamente, y los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente la cantidad apropiada.
- Además, la solicitante ha encontrado que es deseable utilizar determinados catalizadores distintos de amina basados en metales en sistemas espumables y de formación de espuma que tienen niveles relativamente altos de agua, y particularmente composiciones de pre-mezcla de polioliol con alto contenido de agua. Más específicamente, la solicitante ha encontrado que se prefieren los catalizadores basados en estaño y potasio en este tipo de sistemas, debido a su capacidad para retener su reactividad y evitar problemas de estabilidad en sistemas de agua tan elevados. Además, las solicitante ha encontrado que determinados catalizadores basados en zinc y bismuto tienen un rendimiento aceptable en sistemas que tienen un contenido de agua relativamente bajo, pero que no producen resultados aceptables en sistemas y composiciones de alto contenido de agua. La solicitante ha encontrado que la clase de catalizadores metálicos descritos anteriormente, y preferiblemente catalizadores basados en zinc, y preferiblemente en determinadas realizaciones, las mezclas de catalizadores basadas en amina/zinc son capaces de funcionar eficazmente en sistemas y composiciones de alto contenido de agua, en donde el catalizador es un o unos catalizadores basados en metales resistentes a la precipitación tal como se define dicho término en esta memoria. En otras o en realizaciones adicionales, la solicitante ha encontrado que es preferible en determinados sistemas que los catalizadores metálicos comprendan al menos un primer catalizador basado en estaño y/o zinc, y un segundo catalizador basado en potasio y/o bismuto.
- En otra realización de la invención, el catalizador distinto de amina es un carboxilato de amonio cuaternario. Carboxilatos de amonio cuaternario útiles incluyen, pero no se limitan a: 2-etilhexanoato de (2-hidroxipropil)trimetilamonio (TMR[®] vendido por Air Products and Chemicals) y formiato de (2-hidroxipropil)trimetilamonio (TMR-2[®] vendido por Air Products and Chemicals). Estos catalizadores de carboxilato de amonio cuaternario están habitualmente presentes en la composición de pre-mezcla de polioliol en una cantidad de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,35 % en peso a aproximadamente 2,0% en peso, % en peso de la composición de pre-mezcla de polioliol. Aunque estas son cantidades habituales, la cantidad de catalizador puede variar ampliamente, y los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente la cantidad apropiada.
- En realizaciones en las que se proporciona un catalizador de amina, el catalizador puede proporcionarse en cualquier cantidad para lograr la función de la presente invención sin afectar a la formación de espuma o la estabilidad de almacenamiento de la composición, tal como se caracteriza en esta memoria. Con este fin, el catalizador de amina se puede proporcionar en cantidades menores o mayores que el catalizador distinto de amina.
- La presente invención no se limita al uso de los sistemas de catalizadores anteriores y también puede incluir otros sistemas de catalizadores conocidos en la técnica, incluidos los utilizados, o que pueden utilizarse, de acuerdo con la espuma, las composiciones espumables o las pre-mezclas de espuma comentadas en esta memoria. Ejemplos no limitantes de sistemas de catalizadores de este tipo pueden encontrarse en una o más de las siguientes Solicitudes de Patente Publicadas de EE.UU.: US 2009/0099272, US 2009/0099273, US 2009/0099274, US 2011/0152392, US 2012/0220677, US 2012/0248371 y US 2012/031303 5.
- E. PREPARACIÓN DE LA ESPUMA**
- La preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato utilizando las composiciones descritas en esta memoria puede seguir cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica que pueden emplearse, véase Saunders y Frisch, Volúmenes I y II Polyurethanes Chemistry and Technology, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y. o Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, Nueva York, N.Y. o Klempler y Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Publicaciones de Hanser Gardner, Cincinnati, OH. En general, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan combinando un isocianato, la composición de pre-mezcla de polioliol y otros materiales tales como ignífugos opcionales, colorantes u otros aditivos. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celdillas cerradas, una estructura de celdillas abiertas o una mezcla de celdillas abiertas y cerradas.
- En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones pre-mezcladas. Más típicamente, la formulación de espuma se pre-mezcla en dos componentes. El isocianato y opcionalmente otros materiales brutos compatibles con isocianato, que incluyen pero

no se limitan a agentes de expansión y determinados tensioactivos de silicona, comprenden el primer componente, al que se alude comúnmente como componente "A". La composición de mezcla de polioliol, que incluye tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado, agentes/materiales de absorción y otros ingredientes opcionales comprenden el segundo componente, al que se alude comúnmente como componente "B". En cualquier aplicación dada, el componente "B" puede no contener todos los componentes mencionados anteriormente, por ejemplo, algunas formulaciones omiten el ignífugo si la ignifugación no es una propiedad requerida de la espuma. Por consiguiente, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente reuniendo los componentes secundarios A y B, ya sea mezclándolos a mano para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezclado mecánica para formar bloques, losas, laminados, paneles de vertido in situ y otros elementos, pulverizar espumas aplicadas, espumas y similares. Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes tales como ignífugos, colorantes, agentes de soplado auxiliares, agua e incluso otros polioles como una corriente al cabezal de mezcla o al sitio de reacción. Lo más conveniente, sin embargo, es que todos se incorporen en un componente B tal como se describió arriba.

Se puede formar una composición espumable adecuada para formar una espuma de poliuretano o poliisocianurato, haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico y la composición de pre-mezcla de polioliol arriba descrita. Se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico en síntesis de espuma de poliuretano o poliisocianurato que incluya poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos que son bien conocidos en el campo de la química del poliuretano. 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. Preferidos como clase son los poliisocianatos aromáticos.

Poliisocianatos orgánicos representativos corresponden a la fórmula:



en donde 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. Representativo de los poliisocianatos orgánicos contemplados en esta memoria incluye, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos tales como 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, diisocianato de tolueno bruto, metilendifenilo diisocianato, metilendifenilo diisocianato bruto y similares; los triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetano triisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianatos, los tetraisocianatos aromáticos tales como 4,4'-dimetildifenilmetano 2,2',5,5'-tetraisocianato y similares; poliisocianatos de arilalquilo tales como xilileno diisocianato; poliisocianato alifático tal como hexametilen-1,6-diisocianato, diisocianato de lisina éster metílico y similares; y mezclas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno polifenilisocianato, metileno difenilisocianato hidrogenado, m-fenileno diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenileno-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenileno diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato; poliisocianatos alifáticos típicos son diisocianatos de alquileo tales como diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno y diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforeno, 4,4'-metilenbis(isocianato de ciclohexilo) y similares; poliisocianatos aromáticos típicos incluyen m- y p-fenileno disocianato, polimetileno polifenil isocianato, 2,4- y 2,6-toluendiisocianato, dianisidina diisocianato, bitoileno isocianato, naftileno 1,4-diisocianato, bis(4-isocianatofenil)meteno, bis(2-metil-4-isocianatofenil)metano, y similares. Poliisocianatos preferidos son los polimetileno polifenil isocianatos, particularmente las mezclas que contienen de aproximadamente 30 a aproximadamente 85 por ciento en peso de metilenbis(isocianato de fenilo) con el resto de la mezcla que comprende polimetileno polifenil poliisocianatos de funcionalidad superior a 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 de NCO/OH en un intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 5,0. En la presente invención, la relación equivalente de NCO/OH es, de preferencia, aproximadamente 1,0 o más y aproximadamente 3,0 o menos, siendo el intervalo ideal de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,5. Poliisocianato orgánico especialmente adecuado incluye polimetileno polifenil isocianato, metilenbis(fenil isocianato), tolueno diisocianatos o combinaciones de los mismos.

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

También se pueden incorporar ignífugantes convencionales, preferiblemente en una cantidad no superior a aproximadamente 20 por ciento en peso de los reaccionantes. Ignífugos opcionales incluyen tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tri(2-cloroisopropil)fosfato, tricresil fosfato, tri(2,2-dicloroisopropil)fosfato, N,N-bis(2-hidroxi-etil)aminometilfosfonato de dietilo, metilfosfonato de

5 dimetilo, tri(2,3-dibromopropil)fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato y tetra-kis-(2-cloroetil)etileno difosfato, trietilfosfato, fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, poli(cloruro de vinilo), melamina y similares. Otros ingredientes opcionales pueden incluir de 0 a aproximadamente 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. El ácido fórmico también se utiliza para producir dióxido de carbono al reaccionar con el isocianato y opcionalmente se añade al componente "B".

10 Además de los ingredientes descritos previamente, en la preparación de las espumas se pueden incluir otros ingredientes tales como colorantes, cargas, pigmentos y similares. Agentes dispersantes y estabilizadores de las celdillas pueden incorporarse a las presentes mezclas. Cargas convencionales para su uso en esta invención incluyen, por ejemplo, silicato de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, fibras de vidrio, negro de humo y sílice. La carga, si se utiliza, está presente normalmente en una cantidad en peso que oscila entre aproximadamente 5 partes y 100 partes por cada 100 partes de polioliol. Un pigmento que se puede utilizar en esta invención puede ser cualquier pigmento convencional tal como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de antimonio, verde cromo, amarillo cromo, sienas azul hierro, naranjas molibdato y pigmentos orgánicos tales como para rojos, amarillo de bencidina, toluidina rojo, tóneres y ftalocianinas.

20 Las espumas de poliuretano o poliisocianurato producidas pueden variar en densidad de aproximadamente 0,5 libras por pie cúbico a aproximadamente 60 libras por pie cúbico, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a 20,0 libras por pie cúbico, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a 6,0 libras por pie cúbico. La densidad obtenida es una función de la cantidad de agente de soplado o mezcla de agentes de soplado descrito en esta invención, más la cantidad de agente de soplado auxiliar tal como agua u otros agentes de co-soplado presentes en los componentes A y/o B, o como alternativa, añadida en el momento en que se prepara la espuma. Estas espumas pueden ser espumas rígidas, flexibles o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celdillas cerradas, una estructura de celdillas abiertas o una mezcla de celdillas abiertas y cerradas. Estas espumas se utilizan en una diversidad de aplicaciones bien conocidas, que incluyen, entre otros, aislamiento térmico, amortiguación, flotación, envasado, adhesivos, relleno de huecos, artesanía y decoración y absorción de choques.

25 Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Evaluación de la Estabilidad de 1233zd con Tamices Moleculares

30 Se preparó una pre-mezcla de polioliol con 1233zd y uno de dos tamices moleculares diferentes en un tubo de ensayo cerrado. Las formulaciones de pre-mezcla de polioliol se enumeran en la Tabla 1 que figura más adelante. Se prepara un total de cuatro tubos para los controles y para cada tipo de tamiz molecular. Los tamices moleculares evaluados fueron UOP MOLSIV™ 5A y UOP MOLSIV™ 13X de UOP, LLC. Estos tamices moleculares son aluminosilicatos de metales cristalinos sintéticos que tienen dentro de su estructura cristalina una superficie muy alta y un sistema de poros uniforme. UOP MOLSIV™ 5A tiene la estructura $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, en donde M = Ca, Na y adsorbe moléculas con diámetros críticos de hasta 5 angstroms. UOP MOLSIV™ 13X tiene la estructura $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, en donde M = Na y absorbe moléculas con diámetros críticos de hasta 10 angstroms.

40 Excepto por el control, cada uno de los tubos de ensayo contiene 5% en peso de tamices moleculares. Junto con los controles, los tubos de ensayo se envejecieron en un horno a 130°F durante períodos de tiempo específicos. Luego se prepararon espumas con la cantidad correspondiente de isocianato según la Tabla 2, que figura más adelante, después de 7 días, 9 días, 13 días y 15 días de envejecimiento a 130°F. Se examinó el aspecto de las espumas. Los resultados se resumen en la Tabla 3, que figura más adelante.

Tabla 1. Composición de Pre-mezcla de Polioliol con Tamiz Molecular

Componente	Peso (%)
Polioliol Voranol 490	44,13
Polioliol Voranol 270	44,13
Tensioactivo de Silicona Niaux L6900	1,32
Catalizador Polycat 5 (N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilendiamina)	1,06
Agua	1,32
1233zd(E)	8,03
Total	100,00
Tamices Moleculares	5,00
Gran total	105,00

Tabla 2. Preparación de Espuma de Poliuretano con Tamiz Molecular

	Control	5A	13X
Pre-mezcla de Polioles	70,0	73,5	73,5
Isocianato M20S	74,1	74,1	74,1
Total	144,1	147,6	147,6

Tabla 3. Aspecto de la Espuma después de Envejecimiento por Calor a 130°F

Duración del Envejecimiento Térmico	Control	Con Tamices Moleculares UOP	
		5A	13X
07 Días	Intacto	Intacto	Intacto
09 Días	Colapsado	Intacto	Intacto
13 Días	Colapsado	Intacto	Intacto
15 Días	Colapsado	Comienza a colapsar	Comienza a colapsar

Ejemplo 2 - Evaluación de la Estabilidad de 1234ze con Sílice de Pirólisis

- 5 Se preparó una pre-mezcla de polioliol con 1234ze(E) y sílice de pirólisis en un tubo de ensayo cerrado. Las formulaciones de pre-mezcla de polioliol se enumeran a continuación en la Tabla 4. Se prepara un total de seis tubos con tres de ellos sin sílice de pirólisis como control y tres de ellos con sílice de pirólisis para las evaluaciones. Los tubos para las evaluaciones consisten en 0,5% en peso de sílice de pirólisis. Junto con los controles, estos tubos se envejecieron en un horno a 130°F durante un período de tiempo diferente. Luego se preparó espuma con la cantidad correspondiente de isocianato según la Tabla 5 después de 1 día, 2 días y 3 días de envejecimiento a 130°F. Se examinó el aspecto de las espumas y los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 4. Composición de Pre-mezcla de Polioliol con Sílice de Pirólisis

Componente	Peso (%)
Polioliol Voranol 490	44,13
Polioliol Voranol 270	44,13
Tensioactivo de Silicona Niax L6900	1,32
Catalizador Polycat 5 (N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilendiamina)	1,06
Agua	1,32
1234ze(E)	7,04
Total	100,00
Sílice de Pirólisis	0,50
Gran total	100,50

Tabla 5. Preparación de Espuma de Poliuretano con Sílice de Pirólisis

	Control	Con Sílice de Pirólisis
Pre-mezcla de Polioles	70,0	70,5
Isocianato M20S	74,1	74,1
Total	144,1	144,6

Tabla 6. Aspecto de la Espuma después de Envejecimiento por Calor a 130°F

Duración del Envejecimiento Térmico	Control	Con Sílice de Pirólisis al 0,5% en peso
01 Días	Intacto	Intacto
02 Días	Colapsado	Intacto
03 Días	Colapsado	Comienza a colapsar

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de pre-mezcla de polioliol que comprende al menos un agente de soplado, un polioliol, al menos un tensioactivo de silicona, un catalizador y un agente adsorbente, en donde el agente de soplado comprende una hidrohalo-olefina y, opcionalmente, un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, fluoroclorocarburo, hidrocarburo halogenado, CO₂ u otro material generador de gas, o combinaciones de los mismos;
- en donde la hidrohalo-olefina comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno o estereoisómeros de los mismos, o combinaciones de los mismos y
- 10 en donde el agente adsorbente es un captador de iones halógeno seleccionado del grupo que consiste en un gel de sílice, sílice de pirólisis, carbón vegetal activado, cloruro de calcio, arcilla de montmorillonita, un tamiz molecular y combinaciones de los mismos.
2. La composición de pre-mezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde el captador de iones halógeno comprende un tamiz molecular que tiene un diámetro de los poros entre aproximadamente 3 Å y aproximadamente 8 Å.
- 15 3. La composición de pre-mezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde el captador de iones halógeno comprende un tamiz molecular que tiene un diámetro de los poros entre aproximadamente 5 Å y aproximadamente 8 Å.
4. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material adsorbente se proporciona en una cantidad entre 0,1% en peso y 20% en peso.
- 20 5. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material adsorbente se proporciona en una cantidad entre 0,1% en peso y 10% en peso.
6. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material adsorbente se proporciona en una cantidad entre 0,3% en peso y 8% en peso.
7. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material adsorbente se proporciona en una cantidad entre 0,5% en peso y 5% en peso.
- 25 8. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el agente de soplado tiene un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que 150.
9. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el agente de soplado tiene un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP) no mayor que 0,05.
- 30 10. La composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el agente de soplado está presente en la composición de pre-mezcla de polioliol en una cantidad de 1 a 30% en peso.
11. Un método de formar una composición de pre-mezcla de polioliol, que comprende combinar un agente de soplado, un polioliol, un tensioactivo de silicona, un catalizador y un agente adsorbente, en donde el agente de soplado comprende una hidrohalo-olefina y, opcionalmente, un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, fluoroclorocarburo, hidrocarburo halogenado, material generador de CO₂, o combinaciones de los mismos;
- 35 en donde la hidrohalo-olefina comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno o estereoisómeros de los mismos, o combinaciones de los mismos; y
- en donde el agente adsorbente es un captador de iones halógeno seleccionado del grupo que consiste en un gel de sílice, sílice de pirólisis, carbón vegetal activado, cloruro de calcio, arcilla de montmorillonita, un tamiz molecular y combinaciones de los mismos.
- 40 12. Una composición espumable que comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y la composición de pre-mezcla de polioliol de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
13. Una espuma de poliuretano o poliisocianurato, producida a partir de la composición espumable de la reivindicación 12.
- 45 14. El uso de una espuma de poliuretano o poliisocianurato de la reivindicación 13, en el aislamiento térmico, amortiguación, flotación, envasado, adhesivos, relleno de huecos, artesanía y decoración y absorción de choques.