

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 654**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C08G 18/06 | (2006.01) |
| C08J 9/06 | (2006.01) |
| C08G 18/08 | (2006.01) |
| C08J 9/08 | (2006.01) |
| C08G 18/28 | (2006.01) |
| C08J 9/14 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2005 PCT/US2005/027244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2006 WO06017433**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2005 E 05785672 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1773902**

54 Título: **Cambio de reactividad y degradación de catalizador en la espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

04.08.2004 US 598693 P

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

06.03.2018

73 Titular/es:

**FOAM SUPPLIES, INC. (100.0%)
4387 NORTH RIDER TRAIL
EARTH CITY, MO 63045, US**

72 Inventor/es:

**SCHULTE, MARK, S.;
MODRAY, DAVID, L.;
KESKE, DAVID, G. y
KALINOWSKI, TIMOTHY, T.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 657 654 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

Cambio de reactividad y degradación de catalizador en la espuma de poliuretano

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano de fabricación consistente preparadas con agentes que hidrolizan, creando ácidos que atacan a los catalizadores. Por ejemplo, espumas preparadas con alcanosatos de alquilo.

I. Introducción

- 10 Las espumas de poliuretano aíslan, flotan, amortiguan, pegan, revisten y absorben sonidos, entre una plétora de otras aplicaciones. Los poliuretanos, definidos como sustancias poliméricas que tienen múltiples uniones uretano, son una gran familia de polímeros con propiedades y usos ampliamente variables. Los tipos y propiedades de poliuretanos son tan variados que la Alianza para la Industria de Poliuretanos (Arlington, VA) los ha apodado el "equipo erector" de la industria de los plásticos. Los tipos de poliuretanos incluyen espumas rígidas y flexibles; poliuretano termoplástico; y otros tipos diversos, tales como recubrimientos, adhesivos, selladores y elastómeros.
- 15 Las espumas flexibles (por ejemplo, que se encuentran en la mayoría de asientos de coche) son generalmente materiales de células abiertas, mientras que las espumas rígidas (por ejemplo, aislamiento de edificios) normalmente tienen una alta proporción de células cerradas.

- 20 Mientras que las espumas rígidas de poliuretano se encuentran en el aislamiento en sistemas de refrigeración, aplicaciones estructurales y aplicaciones de flotación, vehículos de transporte y puertas metálicas, las espumas flexibles de poliuretano se usan en asientos de automoción, reposacabezas y reposabrazos; en relleno de alfombras, envasado, ropa, productos de cuero, empeines del calzado, tiendas de campaña, botes salvavidas, etiquetas, bolsos y acolchados de mobiliario. Las espumas moldeadas semi-flexibles se encuentran en los paneles de instrumentos de automoción, espumas para la gestión de energía y espuma de absorción de sonidos.

A. Formación de espumas de poliuretano: reacciones de gel y soplado

- 25 Las espumas de poliuretano se producen haciendo reaccionar un di- o poliisocianato (compuesto que contiene un grupo isocianato ($N=C=O$ unido a un radical orgánico)) con compuestos que contienen dos o más hidrógenos activos, generalmente en presencia de catalizadores, tensioactivos con base de silicona y otros agentes auxiliares. Los compuestos que contienen hidrógeno activo son típicamente polioles (compuestos orgánicos que tienen más de un grupo hidroxilo ($-OH$) por molécula), poliaminas primarias y secundarias y agua. Dos reacciones principales se promueven mediante los catalizadores: la reacción de gel y la reacción de soplado. Se necesita un equilibrio entre la
- 30 reacción del isocianato y el polioliol (reacción de gel) y la reacción del isocianato con agua (reacción de soplado) para producir una espuma de poliuretano en que las células sean relativamente uniformes y la espuma tenga propiedades específicas dependiendo de la aplicación anticipada; por ejemplo, espumas rígidas, espumas semi-rígidas y espumas flexibles. Las espumas pueden formarse mediante un método directo o mediante la formación de un pre-polímero y posterior reacción del pre-polímero con agua en presencia de un catalizador.
- 35

- 40 La reacción de gel consiste en que el isocianato reacciona con el polioliol o poliamina y lleva a la formación de un polímero de alto peso molecular. Esta reacción predomina en espumas sopladas exclusivamente con compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición. La reacción de soplado se da entre el isocianato y el agua. Esta reacción promueve el crecimiento del polímero y sopla burbujas de dióxido de carbono en la masa de poliuretano en desarrollo. La reacción de soplado ayuda a evitar, o reducir el uso de agentes de soplado auxiliares. La generación *in situ* de dióxido de carbono mediante la reacción de soplado juega un papel esencial en la preparación de espumas de poliuretano directas, sopladas con agua.

- 45 Ejemplos de reacciones de gel y soplado desequilibradas incluyen aquellas espumas en que el dióxido de carbono evoluciona demasiado rápido, formando espumas que tienden a colapsar. Una reacción de gel que procede demasiado rápido reduce el crecimiento de la espuma, dando por resultado una espuma de alta densidad. En la práctica, el equilibrio de estas dos reacciones está controlado por la naturaleza de los cebadores y catalizadores, generalmente amina y/u compuesto órgano-metálico (una molécula orgánica que contiene un átomo de metal). Frecuentemente, un catalizador gelificante y un catalizador de soplado se usan juntos para equilibrar la gelificación y el soplado.

50 B. Agentes de soplado y catalizadores

- Los agentes de soplado incluyen tradicionalmente clorofluorocarbonos (CFC). Sin embargo, los CFC afectan de forma perjudicial a la capa de ozono de la tierra. Para evitar los peligros de los CFC, algunos procesos usan hidroclorofluorocarbonos (HCFC) en su lugar. Por ejemplo, algunos procesos usan monoclorodifluorometano ($CHClF_2$) (Keske y Schulte, 1991; Keske y Schulte, 1993a; Keske y Schulte, 1993b). Sin embargo, incluso los HCFC también conllevan importantes riesgos medioambientales, incluso aunque sean menos dañinos que los CFC.
- 55

Hasta hace poco, usar alcanatoatos de alquilo, que incluyen formiato de metilo, como un agente de soplado alternativo solo era insatisfactorio. Dichas espumas se contraían más del 10% después de la fabricación. El formiato de metilo como un agente de soplado puede producir espumas estables si se usa con otros agentes de soplado – tales como los indeseables CFC o HCFC – producen espumas dimensionalmente estables. Sin embargo, se ha conseguido recientemente usar alcanatoatos de alquilo solos – sin ningún CFC o HCFC dañino (Kalinowski et al., 2004).

Los catalizadores generalmente entran en dos categorías: aminas terciarias (mono- y poli-) y compuestos órgano-metálicos. Los catalizadores órgano-metálicos favorecen la reacción de gel, mientras que los catalizadores de amina favorecen las reacciones de soplado o gel dependiendo del catalizador. El uso de catalizadores metálicos en las formulaciones de espuma flexible también aumenta el número de células cerradas, creando espumas más prietas. Las aminas terciarias también son efectivas como catalizadores para la reacción de extensión de cadena y pueden usarse en combinación con catalizadores órgano-metálicos. Por ejemplo, en la preparación de espumas esponjadas en bloque flexibles, el proceso directo usa trietilendiamina para promover la reacción de soplado y la reacción de reticulado, mientras que un compuesto órgano-metálico promueve de forma sinérgica la reacción de extensión de cadena.

C. El proceso de soplado de la espuma

El proceso para hacer espumas implica típicamente la mezcla de los materiales de partida con maquinaria para la producción de espuma de poliuretano y el vertido de la mezcla de reacción, mientras sale de la cabeza de mezcla, en un molde. Para preparar espumas, un primer componente (componente A o “lado A”), que suministra isocianato, se mezcla con un segundo componente (componente B o “lado B”), que suministra el polioliol y normalmente un catalizador. El componente A puede proporcionar también un tensioactivo y un agente de soplado. El componente B puede suministrar también un tensioactivo y un agente de soplado. Los constituyentes opcionales de los lados, además del catalizador, pueden introducirse de forma alternativa mediante una tercera corriente.

D. Obstáculos para fabricar espumas de poliuretano consistentes

Hasta hace poco, los agentes de soplado eran CFC, HCFC e hidrofluorocarbonos (HFC); sin embargo, estos tienen muchas características indeseables, especialmente en referencia a preocupaciones medioambientales. Los alcanatoatos de alquilo pueden usarse como sustitutos efectivos, o con otros agentes de soplado (Kalinowski et al., 2004). Sin embargo, cuando se usa un alcanatoato de alquilo como un agente de soplado, solo o con CFC, HCFC, HFC, hidrocarburos o hidrofluoroéteres (HFE) en presencia de agua, el agente de soplado puede hidrolizarse. Otros ingredientes de la espuma pueden hidrolizarse en presencia de agua también, especialmente los polioles de poliéster. Esta hidrólisis da por resultado la formación de ácidos que atacan al catalizador de amina, provocando que la reactividad del catalizador se deteriore. La consecuencia es que la reactividad de la espuma se ralentiza. Esta fluctuación interfiere con la producción de espuma consistente, eficiente y reproducible y puede tener un efecto nocivo en las propiedades o idoneidad de la espuma resultante.

Tradicionalmente, los catalizadores de acción retardada, que son aminas bloqueadas con ácido, tales como sales de amina sencillas de una amina terciaria y un ácido carboxílico (tal como ácido fórmico, acético o 2-etilhexanoico) se usaron para hacer frente a este problema, aunque son caras y la variedad de dichos catalizadores es limitada. La industria de la espuma está plagada de imperfecciones en el proceso de fabricación, lo más principalmente por la hidrólisis de ciertos ingredientes que se dirigen a una única molécula vulnerable al ácido: el catalizador de amina.

El documento US 4.997.858 describe un método para preparar una espuma flexible de poliuretano en donde un agente de reticulado/extensor y/o un catalizador de amina con acción retardada se añaden a la mezcla de reacción.

El documento WO 03/051097 describe un método para producir una espuma rígida de poliuretano de célula cerrada que comprende mezclar un isocianato, al menos un agente de soplado de alcanatoato de alquilo y al menos un polioliol para formar una mezcla de reacción que es curable para producir dicha espuma.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1a muestra el efecto protector que los métodos de la invención tienen en la retención de la actividad catalítica en la formación de espumas de poliuretano. Se representa la reactividad del gel después de la formulación.

La Figura 1b muestra el cambio de reactividad observado en los experimentos de la Figura 1a, expresado como porcentaje de cambio en la reactividad.

Compendio de la invención

Por consiguiente, es un objeto de la invención superar estos y otros problemas asociados con los ingredientes hidrolizables.

En un primer aspecto, la invención proporciona métodos de preparación de componentes usados para hacer espumas rígidas de poliuretano, que comprenden combinar al menos un agente de soplado; al menos un catalizador; al menos un ácido; y al menos un polioliol; en donde el al menos un agente de soplado comprende

formiato de metilo; el al menos un catalizador de amina se añade independientemente del ácido; la actividad del al menos un catalizador de amina no se deteriora sustancialmente con el tiempo; el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina; el al menos un poliol se selecciona del grupo que consiste en amina polialcoxilada, éter polialcoxilado o poliol de poliéster; y el al menos un poliol tiene un número de hidroxilos de 300 a 500. El ácido puede ser un ácido orgánico, tal como ácido fórmico.

En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de un ácido para eliminar la degradación de un catalizador de amina protegiendo el catalizador de amina del ataque ácido por productos de hidrólisis en un método de preparación de un componente para formar espumas de poliuretano que comprende combinar al menos un agente de soplado; al menos un catalizador de amina; y al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado es distinto de agua, el al menos un catalizador de amina se añade independientemente del al menos un ácido, la actividad del al menos un catalizador de amina no se deteriora sustancialmente con el tiempo, y el catalizador ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina. El agente de soplado puede ser un alcanato de alquilo, tal como formiato de metilo y el ácido puede ser un ácido orgánico, tal como ácido fórmico.

En aún un tercer aspecto, la invención proporciona un componente adecuado para hacer espumas de poliuretano, que comprende: al menos un agente de soplado; al menos un catalizador de amina; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un catalizador de amina se selecciona del grupo que consiste en N,N-dialquilpiperazinas, trialquilaminas, N,N',N''-trialquilaminoalquilhexahidrotiazinas, fenoles y tiofenoles mono-, di- y tri-(dialquilaminoalquil)monohídricos, N,N,N',N'-tetraalquilalquilendiaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas, N-alquilmorfolinas, N,N-dialquilalcanolaminas y N,N,N',N'-tetraalquilguanidinas; de manera que la actividad del al menos un catalizador de amina no se deteriore sustancialmente con el tiempo; y el al menos un catalizador de amina se añade independientemente del ácido; el al menos un agente de soplado comprende alcanato de alquilo; y en donde el ácido es ácido fórmico y en donde el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina. El agente de soplado es un alcanato de alquilo, tal como formiato de metilo.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un componente para hacer espumas rígidas de poliuretano, que comprende: al menos un catalizador de amina; al menos un agente de soplado; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado comprende formiato de metilo, el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina, el al menos un poliol se selecciona del grupo que consiste en amina polialcoxilada, éter polialcoxilado o poliol de poliéster y el al menos un poliol tiene un número de hidroxilo de 300 a 500.

En un quinto aspecto, la invención proporciona un método para hacer un componente para hacer una espuma rígida de poliuretano descrita en esta memoria que comprende combinar al menos un catalizador de amina; al menos un agente de soplado; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado comprende formiato de metilo, el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina, el al menos un poliol se selecciona del grupo que consiste en amina polialcoxilada, éter polialcoxilado o poliol de poliéster y el al menos un poliol tiene un número de hidroxilo de 300 a 500.

En todos los aspectos de la invención, el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina.

Estas y otras características, aspectos y ventajas se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción, ejemplos y reivindicaciones añadidas.

Descripción detallada de la invención

Los problemas del catalizador de amina imperfecto que produce espumas que son demasiado prietas (como cuando se usan los catalizadores más bloqueados) o caen víctimas del ataque ácido de manera que la actividad catalítica se deteriora, se resuelve mediante la presente invención usando un método sencillo y barato. La adición de un ácido a la mezcla de poliol (componente B), sorprendentemente e inesperadamente, elimina la degradación de catalizadores de amina. El ácido se añade a una concentración del 1% al 500% del equivalente molar del(de los) catalizador(es) de amina; preferiblemente del 10% al 400% del equivalente molar del(de los) catalizador(es) de amina; más preferiblemente del 50% al 300% del equivalente molar del(de los) catalizador(es) de amina. En una realización más preferida, el ácido fórmico se añade al componente B, en donde el agente de soplado en el sistema es formiato de metilo.

II. Práctica de la invención

A. Componente A

1. Isocianatos

Cuando se fabrica una espuma a partir de los componentes A y B, el componente A contiene un isocianato, o mezclas y combinaciones de isocianatos discretos, y preferiblemente también un tensioactivo. El isocianato puede ser cualquiera de los isocianatos, orgánicos o inorgánicos, usados de forma convencional en la producción de

espumas de poliuretano. Dichos poliisocianatos se usan normalmente en la preparación de poliuretanos mediante reacción con compuestos que contienen dos o más grupos que contienen hidrógeno activo. Cualquiera de los isocianatos polifuncionales, tales como diisocianato de isoforona, metilenobis(isocianato de fenilo) polimérico, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4'-metilenobis(isocianato de fenilo), diisocianato de dianisidina, diisocianato de tolidina, diisocianato de hexametileno, diisocianato de m-xileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 1,4-di-etilbenceno, polimetilenopolifenilisocianato, 3,3-difenildimetilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianatos de xilileno, diisocianatos de xililo, dímero de 2,4-toluenodiisocianato, m-fenilenodiisocianato, diisocianatos de tolueno, difenilmetano-2,4'-diisocianato. Pueden usarse mezclas de dos o más isocianatos, tales como mezclas de los isómeros 2,4- y 2,6- diisocianato de tolueno o isómeros 2,4'- y 4,4'- de metilenobis(isocianato de fenilo). Las formas modificadas de 4,4'-metilenobis(isocianato de fenilo) o mezclas del 2,4'-isómero y el 4,4'-isómero de los mismos pueden usarse también.

2. Agentes de soplado

Además, el componente A puede contener un agente de soplado, aunque incluir dicho agente en el componente A es innecesario. En una realización, el agente de soplado es un alcanato de alquilo, prefiriéndose el formiato de metilo. También pueden usarse derivados y precursores de un alcanato de alquilo seleccionado, o bien solos o con formiato de metilo.

Un "derivado y/o precursor" de alcanato de alquilo es cualquier composición en que el alcanato de alquilo está unido a un vehículo inerte con respecto a los restantes ingredientes de los componentes A y B. El derivado y/o precursor del alcanato de alquilo mantiene la funcionalidad del alcanato de alquilo. Si un derivado y/o precursor del alcanato de alquilo se usa, es un complejo que mantiene toda la estructura como un resto del complejo. Un "precursor" es una composición que produce un alcanato de alquilo en algún punto antes de, o durante, el proceso de espumado.

Otros agentes de soplado pueden estar presentes además de los alcanatos de alquilo. Por ejemplo, también pueden usarse CFC, HCFC, HFC, cloruro de metileno, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos u otros compuestos orgánicos. El agua en sí misma es un agente de soplado y está casi siempre presente en al menos cantidades residuales. La adición de un ácido (o mezcla) a la mezcla de polioliol (componente B), sorprendentemente e inesperadamente, reduce o elimina la degradación adicional de los catalizadores de amina. El ácido (o mezcla) se añade del 1% al 500% del equivalente molar del(de los) catalizador(es) de amina; preferiblemente del 10% al 400% del equivalente molar del(de los) catalizador(es) de amina; más preferiblemente del 50% al 300% del equivalente molar del(de los) catalizador(es) de amina. Los materiales del componente A pueden mezclarse de cualquier manera estándar. El orden de mezcla no es particularmente significativo. Sin embargo, un orden conveniente de mezcla es añadir tensioactivo al isocianato, y después añadir el inhibidor ácido, si hay alguno, y finalmente añadir el(los) agente(s) de soplado, si hay alguno.

Las proporciones relativas de ingredientes deberían ser de tal manera que si el componente A contiene uno o más agentes de soplado, la concentración de agente(s) de soplado en el componente A es de 0,5% en peso a 12% en peso, preferiblemente 2% en peso a 10% en peso. El alcanato de alquilo (y/o derivado y/o precursor del mismo) en sí mismo puede prepararse como mucho al 12% en peso, preferiblemente como mucho al 10% en peso, tal como del 2% en peso al 10% en peso, de componente A. El tensioactivo puede prepararse a menos del 2% en peso, preferiblemente 0,75% en peso, de componente A. Si un inhibidor ácido se desea, puede incluirse en una concentración de hasta 0,5% en peso, en base al peso del componente A. Típicamente, el equilibrio del componente A es el isocianato.

3. Tensioactivos y agentes diversos

Cualquier tensioactivo del lado A convencional puede incorporarse en el componente A. Ejemplos de dichos tensioactivos incluyen siliconas, tales como B-8407, DC-5160, DC-198, DC-5125, DC-1315 y B-8021 (Degussa/Goldschmidt Chemical Corp.; Mapleton, IL); L-620 (Union Carbide; Houston, TX); L-6202 e Y-10390 (Air Products; Allentown, PA), otras siliconas y copolímeros de bloque de siloxanoalquilenos (Bailey y O'Connor, 1958; Ferrigno, 1963). La elección del tensioactivo, aunque no es esencial para la presente invención, afecta a la estructura celular en la espuma producida.

Otras composiciones, tales como retardantes de llama, por ejemplo, los que contienen bromo, cloro o fósforo, también pueden incluirse en el componente A. Porque la industria de retardantes de llama continúa estando en cambio constante, los compuestos químicos disponibles y las familias químicas también están en cambio constante. Sin embargo, cualquier retardante de llama que sea apropiado para usar en espumas tradicionalmente sopladas es apropiada para usar en las espumas de la invención.

B. Componente B

1. Polioliol

El componente B contiene al menos un polioliol. El componente B consiste típicamente en 50% de polioliol(es) (en peso) a 98% (en peso), preferiblemente 70% (en peso) a 92% (en peso) de al menos un polioliol.

5 Cuando se usa formiato de metilo en el componente B, al menos uno del(de los) poliol(es) en el componente B es una amina polialcoxilada, un éter polialcoxilado o un poliol de poliéster y tiene un número de hidroxilos de 20 a 1000. Preferiblemente, el número de hidroxilos es de 20 a 750, lo más preferiblemente 300 a 500 para espumas rígidas y lo más preferiblemente 20-100 para espumas flexibles. Sin embargo, los intervalos de hidroxilo preferidos se determinan solamente por el producto final deseado. El experto puede determinar el número de hidroxilos apropiado. Los polioles polialcoxilados preferiblemente son polietoxilados, polipropoxilados o polibutoxilados, o mezclas de los mismos. La amina polialcoxilada puede ser, por ejemplo, una amina alifática polialcoxilada o un poliol de Mannich; el éter polialcoxilado puede ser, por ejemplo, una sacarosa o glicerina polialcoxilada; y el poliol de poliéster puede ser una transesterificación de un tereftalato o aceite de ricino. Los polioles pueden hacerse individualmente o como co-

10 iniciadores.

Una o más de cualquiera de las tres clases de polioles, o cualquier combinación de polioles de cualquiera de dos o las tres clases, pueden usarse en el componente B. El componente B puede contener otros polioles también; preferiblemente, el total de todos los polioles presentes de las tres clases (esto es, el total de todos los polioles de cualquiera de las aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster) constituyen más del 50% en peso de todos los polioles del componente B, y al menos el 50% en peso del componente B.

15 Otros compuestos polihídricos útiles, se use o no un alcanolato de alquilo como un agente de soplado y además de los enumerados anteriormente, incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucósido de metilo, glucosa. Los compuestos de poliamina que pueden hacerse reaccionar con óxido de alquileo para preparar polioles con base de amina incluyen mono-, di- y trietanolamina, etilendiamina, dietilendiamina, toluendiamina. Estos alcoholes polihídricos y compuestos de poliamina pueden hacerse reaccionar de forma separada con óxidos de alquileo, o pueden pre-mezclarse en la preparación de mezclas o combinaciones de poliol de poliéster. Los polioles de poliéster preferidos son los basados en ácido(s) tereftálico, ftálico, isoftálico, adípico, succínico, glutárico, fumárico y combinaciones de los mismos.

2. Ácidos

25 En esas composiciones en que un agente de soplado puede hidrolizarse o deteriorarse de otra forma, de manera que un catalizador en la mezcla es atacado con la consecuente reducción en la actividad catalítica, se añade un ácido a la mezcla para proteger al catalizador susceptible. Puede usarse cualquier ácido orgánico o ácido inorgánico que proteja al catalizador de amina de los ácidos generados por la hidrólisis de un agente de soplado u otro ingrediente del componente B. La protección consiste en el mantenimiento de una constancia de la velocidad de reacción que permita la fabricación continua del producto final sin un cambio perjudicial en el rendimiento. Cualquier ácido que sirva para proteger al catalizador de amina del ataque ácido es adecuado para el uso. En general, los ácidos apropiados tienen un pK_a mayor que 0; más preferiblemente 0-10; y más preferiblemente 0-5. Preferiblemente el ácido es orgánico. La Tabla 1 enumera algunos ejemplos de ácidos adecuados.

Tabla 1

| Ejemplos de ácidos adecuados | | | |
|--|--------|--------------------------------|--------|
| Ácido | pK_a | Ácido | pK_a |
| Ácido dietilmalónico | 7,20 | Ácido trifluorometanosulfónico | 13 |
| Ácido fórmico | 3,75 | Ácido bencenosulfónico | 2,5 |
| Glicilglicina | 8,40 | Ácido metanosulfónico | 2,0 |
| Ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-etanosulfónico | 7,55 | Ácido trifluoroacético | 0,0 |
| Ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-3-propanosulfónico | 8,00 | Ácido pícrico | 0,3 |
| Imidazol | 7,00 | Ácido escuárico | 1,5 |
| Ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico | 6,15 | Ácido tricloroacético | 0,77 |
| Ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico | 7,20 | Ácido oxálico | 1,2 |
| Piperazina-N-N'-bis(ácido 2-etanosulfónico) | 6,80 | Ácido dicloroacético | 1,25 |
| Fenol | 9,99 | Ácido fluoroacético | 2,6 |
| Ácido o-fosfórico (1) | 2,12 | Ácido cloroacético | 2,87 |
| Ácido o-fosfórico (2) | 7,21 | Ácido cítrico | 3,13 |
| Piperazina-1,4-bis(ácido 2-hidroxiopropanosulfónico) | 7,85 | Ácido fórmico | 3,75 |

| <u>Ejemplos de ácidos adecuados</u> | | | |
|--|-----------------|--------------------|-----------------|
| Ácido | pK _a | Ácido | pK _a |
| Ácido succínico (1) | 4,19 | Ácido ascórbico | 4,17 |
| Ácido succínico (2) | 5,57 | Ácido benzoico | 4,20 |
| Ácido 3-[tris(hidroximetil)metil]aminopropanosulfónico | 8,40 | Ácido acético | 4,75 |
| Ácido 2-[tris(hidroximetil)metil]aminoetanosulfónico | 7,50 | Tiofenol | 6,6 |
| Tricina (N-[tris(hidroximetil)metil]glicina) | 8,15 | Tropolona | 6,7 |
| TRIS (tris(hidroximetil)aminometano) | 8,30 | p-nitrofenol | 7,2 |
| Malonaldehído | 5,0 | Ácido peracético | 8,2 |
| Ácido de Meldrum | 5,1 | Succinimida | 9,6 |
| 2,4-pentanodiona | 8,9 | Fenol | 10,0 |
| Ácido hidrocianico | 9,2 | Hidrato de cloral | 10,0 |
| Nitrometano | 10,2 | Bencenosulfonamida | 10,1 |
| 5,5-dimetil-1,3-ciclohexadiona | 4,8 | Dinitrometano | 3,6 |

5 Por ejemplo, en espumas donde se usa un alcanoato de alquilo como un agente de soplado con un catalizador de amina, el agente de soplado puede hidrolizar y formar un ácido que ataca al catalizador. Para evitar la degradación en la actividad catalítica, se añade un ácido, tal como ácido fórmico, a al menos 1% a 500% del equivalente molar del catalizador susceptible. La Tabla 2 enumera ejemplos de catalizadores de amina.

Tabla 2

| <u>Ejemplos de catalizadores de amina</u> | |
|---|--|
| Clase | Ejemplos |
| N,N-dialquilpiperazinas trialquilaminas | N,N-dimetilpiperazina, N,N-dietilpiperazina Trimetilamina Trietilamina Tributilamina 1,4-diazabicyclo(2-2-2)octano (trietilendiamina) y los derivados de alquilo inferior del mismo (por ejemplo, 2-metiltrietilendiamina 2,3-dimetiltrietilendiamina 2,5-dietiltrietilendiamina 2,6-diisopropiltrietilendiamina) |
| N,N',N''-trialquilaminoalquil-hexahidrotiazinas | N,N',N''-tris(dimetilaminometil)hexahidrotiazina N,N',N''-tris(dimetilaminoetil)hexahidrotiazina N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina N,N',N''-tris(dietilaminoetil)hexahidrotiazina N,N',N''-tris(dietilaminopropil)hexahidrotiazina |
| Fenoles o tiofenoles mono-, di- y tri- | 2-(dimetilaminometil)fenol |

| <u>Ejemplos de catalizadores de amina</u> | |
|--|---|
| Clase | Ejemplos |
| (dialquilaminoalquil)monohídricos (por ejemplo,) | 2-(dimetilaminobutil)fenol |
| | 2-(dietilaminoetil)fenol |
| | 2-(dietilaminobutil)fenol |
| | 2-(dimetilaminometil)tiofenol |
| | 2-(dietilaminoetil)tiofenol |
| | 2,4-bis-(dimetilaminoetil)fenol, |
| | 2,4-bis(dipropilaminobutil)fenol |
| | 2,4-bis(dipropilaminoetil)fenol |
| | 2,4-bis(dimetilaminoetil)tiofenol, |
| | 2,4-bis(dietilaminopropil)tiofenol, |
| | 2,4-bis(dipropilaminoetil)tiofenol, |
| | 2,4,6-tris(dimetilaminoetil)fenol |
| | 2,4,6-tris(dietilaminoetil)fenol |
| | 2,4,6-tris(dipropilaminometil)fenol |
| | 2,4,6-tris(dietilaminoetil)tiofenol |
| 2,4,6-tris(dimetilaminoetil)tiofenol | |
| N,N,N',N'-tetraalquilalquilenodiaminas | N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propanodiamina |
| | N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina |
| | N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina |
| N,N-dialquilciclohexilaminas | N,N-dimetilciclohexilamina, |
| | N,N-dietilciclohexilamina |
| N-alquilmorfolinas | N-metilmorfolina, |
| | N-etilmorfolina |
| N,N-dialquilalcanolaminas | N,N-dimetiletanolamina, |
| | N,N-dietiletanolamina |
| N,N,N',N'-tetraalquilguanidinas | N,N,N',N'-tetrametilguanidina, |
| | N,N,N',N'-tetraetilguanidina |

3. Agentes de soplado

Pueden usarse niveles menores de agente de soplado que los que se encuentran normalmente en espumas comparables que utilizan agentes de soplado de HCFC. Por ejemplo, se muestra una formulación preferida en la Tabla 3.

Tabla 3

| <u>Ejemplo de una formulación preferida</u> | | |
|---|----------------------|-------------|
| | Constituyente | % (en peso) |
| Componente A | Isocianato | 96,7 |
| | Tensioactivo | 1,3 |
| | Formiato de metilo | 2,0 |
| Componente B | Éter polialcoxilado | 4,5 |
| | Éter polialcoxilado | 71,48 |
| | Amina polialcoxilada | 10,0 |
| | Tensioactivo | 1,5 |
| | Catalizador 1 | 0,59 |
| | Catalizador 2 | 0,19 |
| | Catalizador 3 | 0,12 |
| | Diluyente | 5,00 |
| | Agua | 2,51 |
| Formiato de metilo | 3,58 | |
| | Ácido fórmico | 0,48 |

5 Dicha formulación del componente B como se presenta en la Tabla 3 da por resultado una disolución donde los catalizadores conservan la actividad consistente durante la vida de la disolución. Esta y otras disoluciones de componente B formuladas con un ácido del agente de soplado conservan la actividad catalítica consistente en el tiempo. Por ejemplo, los cambios de reactividad aceptables se determinan mediante el producto final y la aplicación específica del producto. Preferiblemente, el cambio de reactividad está dentro de intervalos aceptables más de 1 semana, más preferiblemente, más de 6 meses, lo más preferiblemente, más de 2 años. Los expertos en la técnica de producción de espumas de poliuretano pueden ajustar fácilmente los tipos y cantidades de cada polioliol y la relación de alcanato de alquilo a agua en la fórmula de manera que se alcancen las propiedades deseadas de la espuma terminada.

10 El agua en el componente B puede ser de 0% a 5%, preferiblemente 0,5% a 4%, más preferiblemente 1% a 3% (en peso). El agua puede servir como agente de soplado además de añadir rigidez a la espuma resultante.

15 El alcanato de alquilo en el componente B es preferiblemente formiato de metilo y/o cualquier derivado y/o precursor del mismo. El alcanato de alquilo constituye como mucho el 15%, preferiblemente 2% a 15% (en peso) del componente B. El ácido está presente en una cantidad suficiente para conservar la actividad de cualquier catalizador de amina.

20 El alcanato de alquilo, además del ácido, puede introducirse mediante una corriente separada además o en lugar de la que puede estar en cualquiera o ambos de los componentes A y B. Las concentraciones de alcanato de alquilo en los componentes A y B y la cantidad introducida a la mezcla de reacción por medio de una corriente separada se ajustan y coordinan de manera que la concentración resultante de alcanato de alquilo total (o derivado y/o precursor del mismo) reunida tras la mezcla de los componentes A y B y corrientes separadas, si hubiera alguna, en base al peso total de la mezcla resultante, es de 1% a 12%, preferiblemente de 4% a 8%. Otros agentes de soplado pueden usarse o al menos estar presentes. Estos incluyen, por ejemplo, CFC, HFC, HCFC, HFE, hidrocarburos, otros alcanatos de alquilo, además de cualquier otro conocido por el experto.

25 Más preferiblemente, la cantidad total de agente de soplado presente en cada componente y en la combinación total de todos los ingredientes mezclados para formar una mezcla de espumado debería estar esencialmente libre (menos del 1% en peso) de CFC, HCFC, HFC, HFE e hidrocarburos; más preferiblemente, ningún CFC, HCFC, HFC, HFE e hidrocarburos está presente. La mezcla para soplar la espuma está preferiblemente también esencialmente libre, más preferiblemente, desprovista, de cualquier otro hidrocarburo sustituido o no sustituido. De forma ideal, la mezcla de espumado está esencialmente libre, más óptimamente desprovista, de cualquier otro compuesto orgánico que actúe como un agente de soplado.

Los poliols en la combinación no necesitan formar una composición separada, es innecesario mezclar los constituyentes de la mezcla para formar una premezcla y después formar el componente B mezclando la premezcla con los restantes ingredientes del componente B. Los ingredientes del componente B pueden mezclarse en cualquier orden, y los poliols pueden añadirse de forma separada los unos de los otros como ingredientes separados para formar el componente B.

5. Catalizadores

Además de los catalizadores de amina enumerados en la Tabla 2, cualquier compuesto órgano-metálico conocido por ser un catalizador en la reacción entre un grupo isocianato y un grupo que contiene hidrógeno activo puede usarse como un catalizador. Dichos catalizadores incluyen, aunque no están limitados a, las sales de ácidos orgánicos de, y los derivados órgano-metálicos de, bismuto, plomo, estaño, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y zirconio.

6. Otros agentes

El componente B puede contener también otros ingredientes que se deseen. Aditivos opcionales tales como agentes de dispersión, estabilizadores de célula, tensioactivos, retardantes de llama, que se usan normalmente en la fabricación de espumas poliméricas pueden usarse en el proceso de la invención. Por ejemplo, los aditivos retardantes de llama con base de fósforo pueden usarse si se desea retardo de llama. Puede obtenerse una estructura celular más fina si se usan polímeros de órgano-silicona como tensioactivos en la mezcla de reacción.

Otros aditivos opcionales, tales como cargas inorgánicas y orgánicas, pueden usarse también. Ejemplos de cargas inorgánicas incluyen carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, cristal, óxidos de antimonio; ejemplos de cargas orgánicas incluyen los diversos polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, melamina, melamina parcialmente oxialquilada. También pueden usarse ésteres orgánicos. Son ésteres particularmente preferidos los derivados de ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, maleico, ftálico, isoftálico y tereftálico.

Por ejemplo, un retardante de llama, tal como los que contienen bromo, cloro o fósforo, puede incorporarse en la mezcla para dar resistencia al fuego. Otros aditivos usados normalmente son composiciones que contienen hidroxilo, tales como aceite de ricino, poliésteres aromáticos, glicoles y/o sorbitoles alcoxilados, barredores de ácido (por ejemplo, α -metilestireno), inhibidores de la formación de ácido o diluyentes.

C. Formación de la espuma

El componente A y el componente B pueden mezclarse, tal como a través de una cámara de mezcla estática, mezcla a alta presión o mezcla por impacto o cualquier otro dispositivo conocido normalmente en la industria, mediante procedimientos estándar para producir una mezcla homogénea. En una realización preferida, se usa un método directo de fabricación de espuma, por el que se mezclan la corriente que contiene isocianato (componente A) y la corriente que contiene poliols y que contiene catalizador (componente B). Cada una de estas corrientes es preferiblemente líquida en la que los diversos aditivos son preferiblemente solubles, aunque pueden usarse las dispersiones que utilizan componentes sólidos como se desee.

Preferiblemente el componente A y el componente B se mezclan de manera que hay 0,3 a 1,2 equivalentes de poliols por equivalente de poliisocianato. "Equivalente de poliols" indica el peso del componente B usado en la espuma dividido por el peso equivalente del componente B. "Equivalente de poliisocianato" indica el peso del componente A usado en la espuma dividido por el peso equivalente del componente A.

40 Ejemplos

Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica puede, usando la descripción anterior, usar la presente invención en su total extensión. Los siguientes ejemplos se ofrecen por medio de ilustración y no por medio de limitación de la descripción restante.

Ejemplo 1

45 La reactividad puede medirse y después compararse con el perfil de la hoja de información de producto químico para cada sistema químico. Las reactividades pueden determinarse usando el tiempo de gel en hilo y tiempo libre de pegajosidad.

Gel en hilo

50 El gel en hilo es la medida de tiempo desde el comienzo de la carga hasta que la espuma se adhiere a un cable fino (aproximadamente 1,6 mm (1/16") de diámetro) y se vuelve chicle tipo algo "fibroso".

Las medidas de gel en hilo se hacen como sigue:

1. Tomar una carga de 10 segundos en una bolsa de plástico de 1101 (30 galones) y poner en marcha simultáneamente el cronómetro.

2. A aproximadamente 60 segundos, clavar un cable en el compuesto químico en crecimiento al menos a 30 cm (12 pulgadas) de profundidad y sacarlo de nuevo. Repetir el clavado y el sacado del cable del compuesto químico en crecimiento a intervalos de 5 segundos hasta que la espuma se pegue al cable y forme un hilo tipo chicle. No clavar en el mismo sitio dos veces.

3. Grabar el tiempo al que tiene lugar el gel en hilo.

No deberían usarse depresores de la lengua o palos de polo para el hilado en gel porque no llegan lo suficientemente profundo dentro de la espuma en crecimiento. Un cable similar a una percha es adecuado.

10 Libre de pegajosidad

Libre de pegajosidad es la medida del tiempo desde el principio de la carga hasta que la espuma se queda "libre de pegajosidad" o no se pega a la punta de los dedos cuando se toca firmemente.

Una medida libre de pegajosidad puede hacerse como sigue:

1. Seguir la etapa 1-3 para el gel en hilo.

15 2. Medir desde el comienzo de la carga hasta que la espuma se quede "libre de pegajosidad" o no se pegue más a la punta del dedo cuando se toca firmemente.

3. Grabar el tiempo.

20 Los tiempos de gel en hilo y libre de pegajosidad pueden grabarse a partir de la misma carga si el gel en hilo se observa primero y el libre de pegajosidad se observa después. Es importante mantener la bolsa de plástico fuera de pisos fríos porque afectará a los tiempos de reactividad.

25 La reactividad de un catalizador de amina que usa formiato de metilo como un agente de soplado, con o sin ácido fórmico añadido, se determinó. Las espumas se soplaron 0, 1, 2, 3 y 4 semanas después de formular el componente B con o sin ácido. Los tiempos de reactividad de gel se ensayaron como se describe anteriormente, y se representaron los datos. Los datos se expresan como tiempo de reactividad del gel (Tabla 3 y Figura 1a) y % de cambio de reactividad en comparación con la base de 0 semanas (Tabla 4 y Figura 1b).

Tabla 3

| Resultados de la reactividad del gel en el tiempo en espumas formadas con y sin ácido | | |
|---|--|--|
| Tiempo (semanas) | Espuma soplada de AA* sin ácido (segundos) | Espuma soplada de AA* con ácido (segundos) |
| 0 | 78 | 80 |
| 1 | 92 | 80 |
| 2 | 100 | 79 |
| 3 | 106 | 78 |
| 4 | 112 | 79 |

*AA, alcanolato de alquilo

30 Como se muestra en la Figura 1a y la Tabla 3, cuando el ácido no está presente, la reactividad del gel disminuye con el tiempo, de manera que a las 4 semanas después de formular el componente B, la reactividad del gel necesita 20 segundos más que en la base (Fig. 1a, diamantes). Sin embargo, cuando está presente ácido fórmico, la reactividad no disminuye, permaneciendo a 78-80 segundos (Fig. 1a, cuadrados). La Figura 1b y la Tabla 4 presentan estos resultados como porcentaje de cambio desde la base, reforzando que el dramático efecto que el ácido tiene en la protección del catalizador de amina del cambio de reactividad y la degradación. El porcentaje de cambio de reactividad alcanza el 45% a las 4 semanas cuando no está presente el ácido (Fig. 1b, diamantes), mientras que para el componente que contiene ácido fluctúa ligeramente, con un intervalo de -2,5% a 0% (Fig. 1b, cuadrados).

Tabla 4

| Porcentaje (%) del cambio de la reactividad del gel en el tiempo en espumas formadas con y sin ácido | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Tiempo (semanas) | Espuma soplada de AA* sin ácido (%) | Espuma soplada de AA* con ácido (%) |
| 0 | 0 | 0 |
| 1 | 17,9 | 0 |
| 2 | 28,2 | -1,25 |
| 3 | 35,9 | -2,5 |
| 4 | 43,6 | -1,25 |

*AA, alcanolato de alquilo

Otras realizaciones

- 5 La descripción detallada presentada anteriormente se proporciona para ayudar a los expertos en la técnica en la práctica de la presente invención. Sin embargo, la invención descrita y reivindicada en esta memoria no se va a limitar en el alcance por las realizaciones específicas descritas en esta memoria porque estas realizaciones están previstas como ilustración de varios aspectos de la invención. Cualquier realización equivalente se pretende que esté dentro del alcance de esta invención.

Referencias

- 10 Bailey, D.L. y F.M. O'Connor. 1958. Documento US 2.834.748. Siloxane-oxyalkylene block copolymers.
- Ferrigno, T.H. 1963. Rigid plastic foams. Reinhold Pub. Corp., Nueva York, .x, 276 p.pp. Kalinowski, T.T., D.G. Keske, V. Matimba, et al., 2004. Documento US 6.753.357. Rigid foam compositions and method employing methyl formate as a blowing agent.
- Keske, D.G. y M.S. Schulte. 1991. Documento US 5.032.623. Rigid foams using CHClF_2 as a blowing agent.
- 15 Keske, D.G. y M.S. Schulte. 1993a. Documento 5.274.007. Rigid foams using CHClF_2 as a blowing agent.
- Keske, D.G. y M.S. Schulte. 1993b. Documento US 5.194.175. Rigid foams, methods of preparation thereof and compositions useful in methods and preparations thereof.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un componente para fabricar una espuma rígida de poliuretano, que comprende combinar al menos un agente de soplado; al menos un catalizador de amina; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado comprende formiato de metilo; el al menos un catalizador de amina se añade independientemente del ácido; la actividad del al menos un catalizador de amina no se deteriora sustancialmente con el tiempo; el ácido está presente de 1% a 500% del equivalente molar del catalizador de amina; el al menos un poliol se selecciona del grupo que consiste en amina polialcoxilada, éter polialcoxilado o poliol de poliéster; y el al menos un poliol tiene un número de hidroxilos de 300 a 500.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el al menos un catalizador de amina se selecciona de N,N-dialquilpiperazinas, trialquilaminas, N,N',N''-trialquilaminoalquilhexahidrotiazinas, fenoles y tiofenoles mono-, di- y tri-(dialquilaminoalquil)monohídricos, N,N,N',N'-tetraalquilalquilenodiaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas, N-alquilmorfolinas, N,N-dialquilalcanolaminas y N,N,N',N'-tetraalquilguanidinas.
3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el ácido comprende un ácido orgánico.
4. El método según la reivindicación 3, en donde el ácido orgánico comprende ácido fórmico.
5. El método según la reivindicación 3, en donde el ácido es ácido fórmico.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el ácido está presente del 10% al 400% del equivalente molar del catalizador de amina.
7. El método según la reivindicación 6, en donde el ácido está presente del 50% al 300% del equivalente molar del catalizador de amina.
8. El uso de un ácido para eliminar la degradación de un catalizador de amina protegiendo el catalizador de amina del ataque ácido mediante productos de hidrólisis en un método de preparación de un componente para formar espumas de poliuretano, que comprende combinar al menos un catalizador de amina; al menos un agente de soplado; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado es distinto del agua, y al menos un catalizador de amina se añade independientemente del al menos un ácido, la actividad del al menos un catalizador de amina no se deteriora sustancialmente con el tiempo, y el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina.
9. El uso según la reivindicación 8, en donde el al menos un catalizador de amina se selecciona del grupo que consiste en N,N-dialquilpiperazinas, trialquilaminas, N,N',N''-trialquilaminoalquilhexahidrotiazinas, fenoles y tiofenoles mono-, di- y tri-(dialquilaminoalquil)monohídricos, N,N,N',N'-tetraalquilalquilenodiaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas, N-alquilmorfolinas, N,N-dialquilalcanolaminas y N,N,N',N'-tetraalquilguanidinas.
10. El uso según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde el ácido comprende un ácido orgánico.
11. El uso según la reivindicación 10, en donde el ácido orgánico comprende ácido fórmico.
12. El uso según la reivindicación 11, en donde el ácido orgánico es ácido fórmico.
13. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde el agente de soplado comprende un alcanato de alquilo.
14. El uso según la reivindicación 13, en donde el agente de soplado es un alcanato de alquilo.
15. El uso según la reivindicación 13, en donde el alcanato de alquilo comprende formiato de metilo.
16. El uso según la reivindicación 15, en donde el alcanato de alquilo es formiato de metilo.
17. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16, en donde el ácido está presente del 10% al 400% del equivalente molar del catalizador de amina.
18. El uso según la reivindicación 17, en donde el ácido está presente del 50% al 300% del equivalente molar del catalizador de amina.
19. Un componente para fabricar espumas de poliuretano, que comprende: al menos un catalizador de amina; al menos un agente de soplado; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un catalizador de amina se selecciona del grupo que consiste en N,N-dialquilpiperazinas, trialquilaminas, N,N',N''-trialquilaminoalquilhexahidrotiazinas, fenoles y tiofenoles mono-, di- y tri-(dialquilaminoalquil)monohídricos, N,N,N',N'-tetraalquilalquilenodiaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas, N-alquilmorfolinas, N,N-dialquilalcanolaminas y N,N,N',N'-tetraalquilguanidinas; la actividad del al menos un catalizador de amina no se deteriora sustancialmente con el tiempo; y el al menos un catalizador de amina se añade independientemente del ácido; el al menos un agente

de soplado comprende alcanato de alquilo; y en donde el ácido es ácido fórmico y en donde el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina.

20. El componente según la reivindicación 19, en donde el alcanato de alquilo es formiato de metilo.
- 5 21. El componente según la reivindicación 19 o la reivindicación 20, en donde el ácido está presente del 10% al 400% del equivalente molar del catalizador de amina.
22. El componente según la reivindicación 21, en donde el ácido está presente del 50% al 300% del equivalente molar del catalizador de amina.
- 10 23. Un componente para fabricar espumas rígidas de poliuretano, que comprende: al menos un catalizador de amina; al menos un agente de soplado; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado comprende formiato de metilo, el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina, el al menos un poliol se selecciona del grupo que consiste en amina polialcoxilada, éter polialcoxilado o poliol de poliéster y el al menos un poliol tiene un número de hidroxilos de 300 a 500.
24. El componente según la reivindicación 23, en donde el catalizador de amina se añade independientemente del ácido.
- 15 25. El componente según la reivindicación 23 o la reivindicación 24, en donde la actividad del catalizador de amina no se deteriora sustancialmente con el tiempo.
26. El componente según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, en donde el ácido comprende un ácido orgánico.
27. El componente según la reivindicación 26, en donde el ácido orgánico comprende ácido fórmico.
- 20 28. El componente según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, en donde el ácido está presente del 10% al 400% del equivalente molar del catalizador de amina.
29. El componente según la reivindicación 28, en donde el ácido está presente del 50% al 300% del equivalente molar del catalizador de amina.
- 25 30. El componente según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 29, en donde el al menos un catalizador de amina se selecciona del grupo que consiste en N,N-dialquilpiperazinas, dialquilaminas, N,N',N''-dialquilaminoalquilhexahidrotiazinas, fenoles y tiofenoles mono-, di- y tri-(dialquilaminoalquil)monohídricos, N,N,N',N'-tetraalquilalquilenodiaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas, N-alquilmorfolinas, N,N-dialquilalcanolaminas y N,N,N',N'-tetraalquilguanidinas.
- 30 31. Un método de fabricación de un componente para fabricar una espuma rígida de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 30 que comprende combinar al menos un catalizador de amina; al menos un agente de soplado; al menos un ácido; y al menos un poliol; en donde el al menos un agente de soplado comprende formiato de metilo, el ácido está presente del 1% al 500% del equivalente molar del catalizador de amina, el al menos un poliol se selecciona del grupo que consiste en amina polialcoxilada, éter polialcoxilado o poliol de poliéster y el al menos un poliol tiene un número de hidroxilos de 300 a 500.

Fig. 1A

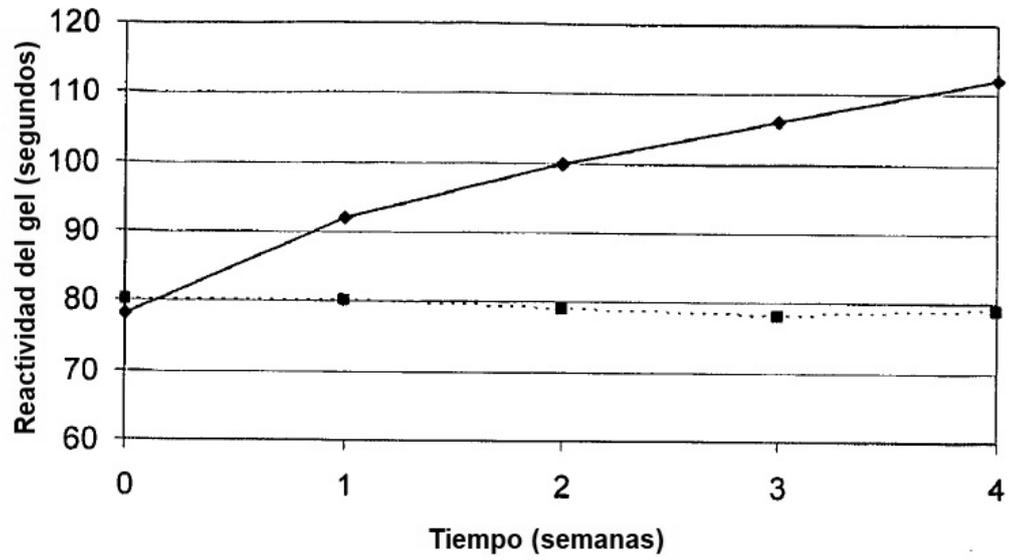


Fig. 1B

