

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 032**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2012 PCT/US2012/048051**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013 WO13019488**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2012 E 12745610 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2736937**

54 Título: **Espuma de poliuretano de pulverización de baja densidad con emisiones reducidas**

30 Prioridad:

29.07.2011 US 201161513209 P
24.07.2012 US 201213556334

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BURDENIUC, JUAN, JESUS;
TOBIAS, JAMES, DOUGLAS y
KELLER, RENEE, JO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 659 032 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

Espuma de poliuretano de pulverización de baja densidad con emisiones reducidas

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta descripción se refiere a la producción de espuma de poliuretano de baja densidad con pocas emisiones o ninguna emisión de amina, particularmente espumas de poliuretano de pulverización totalmente sopladas por agua.

10 El uso principal de la espuma de pulverización es en áreas comerciales y residenciales en las que la pulverización de la espuma de poliuretano proporciona ventajas tales como aislamiento térmico y de sonido, así como integridad mecánica para las estructuras y superficies en contacto con el material de espuma de pulverización. Típicamente, la espuma de poliuretano se obtiene haciendo reaccionar isocianato o poliisocianato con un compuesto polihidroxilado en presencia de ciertos aditivos tales como tensioactivos, catalizadores, agentes de reticulación y agentes de soplado.

15 Los agentes de soplado son típicamente líquidos de bajo punto de ebullición que se pueden vaporizar cuando se genera calor durante la reacción de isocianatos con polioles y agentes de reticulación. De este modo, la densidad se puede controlar en cierto grado por la cantidad de agente de soplado presente en la formulación de poliuretano. En el pasado, los clorofluorocarbonos (CFC) se usaron como agentes de soplado eficaces, pero en años recientes su uso se ha prohibido debido a problemas medioambientales relacionados con el agotamiento del ozono estratosférico. La sustitución de los CFC por otros agentes de soplado es un reto permanente. Después de la eliminación gradual de los CFC, se desarrollaron otros agentes de soplado, incluyendo hidroc fluorocarbonos (HCFC), como solución intermedia. Los HCFC son sustancias que todavía contienen cloro; sin embargo, su potencial de agotamiento del ozono (ODP) es menor que el de los CFC, debido a su vida más corta en el medio ambiente. Ahora actualmente están disponibles y bajo desarrollo algunas otras alternativas. Por ejemplo, los CFC se pueden sustituir convenientemente por hidrofluorocarbonos (HFC), con un ODP menor que el de los CFC. Otras alternativas incluyen HFO (hidrofluoroolefinas), FO (fluoroolefinas), CFO (clorofluoroolefinas) y HCFO (hidroclorofluoroolefinas), todas las cuales se caracterizan por tener una vida corta en el medio ambiente, que da como resultado un ODP bajo así como un GWP bajo. Los ejemplos incluyen *trans*-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno o HFO-1234ze; *trans*-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno o HCFO-1233zd; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno o HFO-1234yf, mezclas de los mismos, y estructuras similares. Sin embargo, estos agentes de soplado son relativamente caros cuando se comparan con otros materiales disponibles, tales como acetona o dióxido de carbono. La vía más conveniente para soplar polímeros de poliuretano es mediante la generación *in situ* de dióxido de carbono cuando los isocianatos se hacen reaccionar con agua.

30 Sin embargo, la obtención de espuma de poliuretano de baja densidad usando agua como el agente de soplado principal o único requiere que isocianato reaccione con una cantidad sustancial de agua, y este proceso necesita ser catalizado por catalizadores amínicos adecuados. Las aminas tales como éter bis-(dimetilaminoetílico) (BDMAEE) o pentametildietilentriamina (PMDETA) son los catalizadores estándar usados para obtener espuma de bajas densidades (0,5 lb/pie cúbico) con agua como el agente de soplado.

35 BDMAEE y PMDETA se caracterizan por su elevada presión de vapor y un fuerte olor a amina. De este modo, se puede producir una exposición a aminas durante la preparación del sistema (mezclamiento de los componentes de la formulación), pulverización (aplicación) y uso final (utilización).

40 BDMAEE está considerada generalmente el catalizador más eficiente disponible para activar agua frente a isocianato, y se espera que cualquier combinación de catalizadores que contenga grupos reactivos de isocianato sería menos eficaz que BDMAEE. La razón por el comportamiento superior de BDMAEE se ha atribuido a la cadena principal molecular N-C2-O-C2-N, que tiene la geometría ideal para la activación del agua. La reactividad de los catalizadores convencionales se explica en "The Influence of Tertiary Amine Structure on Blow-To-Gel Selectivity" por M.L. Listeman et al., Polyurethanes World Congress, 1993.

45 El documento GB 0966338 se refiere a lacas y revestimientos superficiales de poliuretano, y al uso de derivados de isocianatos alifáticos, ciertos compuestos metálicos o aminas en la preparación de tales lacas y revestimientos superficiales de poliuretano. El documento GB 1063508 describe la preparación de poliuretano espumado rígido *in situ* sobre una superficie. El documento GB 1064555 se refiere a la preparación de espumas de poliuretano rígidas que tienen propiedades físicas mejoradas. El documento US 3202631 describe un procedimiento para estabilizar elastómeros de poliuretano con un intervalo de plasticidad de Mooney adecuado para el procesamiento en un molino. Más particularmente, describe un método para prevenir el post-curado incontrolado de un elastómero de poliuretano. El documento US 3645924 describe procedimientos para preparar espuma flexible de celda abierta a base de isocianatos alifáticos, y revestimientos de poliuretano curados por humedad. El documento US 3740377 se refiere a un procedimiento de una etapa para preparar resinas y elastómeros de poliuretano-urea. El documento US 50 2010/0099785 proporciona métodos y composiciones para formar un catalizador. En un aspecto, el catalizador se forma mezclando al menos una amina terciaria con al menos un ácido polimérico. Tales catalizadores son particularmente útiles en la polimerización de espumas de poliuretano.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

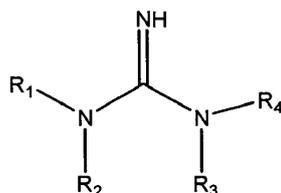
5 La industria necesita catalizadores amínicos que puedan incrementar de forma eficaz la cinética de la velocidad de crecimiento de espuma de baja densidad totalmente soplada por agua, para evitar la "fluencia" de la espuma durante la pulverización, mientras que al mismo tiempo mantienen buenas propiedades físicas, reducen el olor, eliminan emisiones, y proporcionan sistemas reactivos que puedan minimizar la exposición de los trabajadores y usuarios finales al riesgo de glaucopsia. La "fluencia" de la espuma es una expresión usada para describir una observación visual de un flujo descendente del polímero de poliuretano causado por la gravedad cuando la masa que polimeriza no incrementa su viscosidad de forma suficientemente rápida debido a una baja actividad catalítica.

10 El objetivo de esta invención es proporcionar una composición catalítica que sea capaz de proporcionar un comportamiento similar a la tecnología estándar basada en BDMAEE, con el beneficio adicional de emisiones y olor reducidos, y exposición reducida a aminas.

Otro objetivo es proporcionar una composición catalítica que sea capaz de proporcionar una cinética de relación rápida, con el beneficio de ninguna emisión de amina de post-curado, incluso a temperaturas tan elevadas como 120°C.

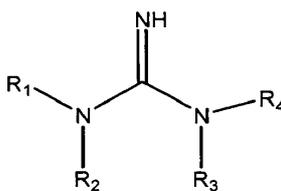
15 Aún otro objetivo de esta descripción es proporcionar una fórmula de espuma de poliuretano que produzca espumas de poliuretano con baja emisión a ninguna emisión de aminas, pero que tenga propiedades físicas y mecánicas similares a las obtenidas con el catalizador de amina estándar emisor BDMAEE actual.

En una realización ejemplar, la presente descripción proporciona una formulación catalítica para catalizar la formulación de espuma de poliuretano. La composición catalítica comprende al menos un catalizador no emisor y una tetraalquilguanidina de la fórmula general:



20 En la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente grupos alquilo de C1-C10 y sus isómeros ramificados o no ramificados, en la que el al menos un catalizador no emisor comprende bis(dimetilaminopropil)amina y un compuesto seleccionado del grupo de N-(dimetilaminoetil)-N-(2-hidroxiethyl)-N-metilamina, 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, y éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetilico).

25 En otra realización ejemplar, se proporciona una composición catalítica para catalizar la formación de espuma de poliuretano. La composición catalítica consiste esencialmente en al menos un catalizador no emisor y una tetraalquilguanidina de la fórmula general:



En la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente grupos alquilo de C1-C10 y sus isómeros lineales o ramificados.

30 Para los fines de esta descripción, "consiste esencialmente en" significa que menos de 5% en peso de la composición catalítica total comprende otros catalizadores emisores, catalizadores metálicos, aditivos o impurezas. Los ejemplos de catalizadores emisores incluyen aminas terciarias que no tienen grupos funcionales reactivos con isocianato.

En las reivindicaciones 3 a 8 se describen realizaciones preferidas de la composición catalítica.

35 La presente invención proporciona además una composición catalítica para catalizar la formación de una espuma de poliuretano, que comprende 70% en peso o más de éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetilico) y 30% en peso o menos de tetrametilguanidina.

40 En todavía otra realización ejemplar, la descripción proporciona un método para preparar una espuma de poliuretano rígida, de baja densidad, soplada por agua. El método comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, a un índice de isocianato de 20 a 100, en presencia de una cantidad eficaz de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75% en peso de agua, y una cantidad eficaz de una composición catalítica según la invención. La espuma de poliuretano rígida tiene una densidad de 6 a 16 Kg/m³.

En las reivindicaciones 11 a 13 se describen realizaciones preferidas del método.

El método se puede llevar a cabo a través de medios bien conocidos por la persona experta en la técnica, tal como un procedimiento de un disparo ("one-shot"), como se describe en Dow Polyurethane: Flexible Foams por Ron Herrington y Kathy Hock.

5 En todavía otra realización ejemplar, se describe una formulación de espuma de poliuretano. Tal formulación comprende al menos un polioliol, al menos un isocianato, una cantidad eficaz de una composición de agente de soplado, y una cantidad eficaz de una composición catalítica según la invención.

La formulación de espuma de poliuretano comprende además preferiblemente otros componentes, tales como tensioactivos, emulsionantes, retardantes de la llama, agentes de reticulación, estabilizantes de las celdas, y cualquier combinación de los mismos.

10 Las realizaciones y diversos aspectos de la invención se pueden usar solos o en combinación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 La actual invención se refiere a composiciones y métodos para obtener espumas de baja densidad y con pocas emisiones o ninguna emisión de amina, usando un catalizador reactivo. El método es útil en la preparación de espuma de densidad de 6 Kg/m^3 a 16 kg/m^3 , particularmente espuma de densidad de 8 kg/m^3 , usando agua como el agente de soplado principal. El agua es capaz de reaccionar con isocianatos en presencia de aminas terciarias para producir dióxido de carbono que actúa como agente de soplado. Este tipo de grado de espuma de baja densidad se obtiene convencionalmente usando catalizadores de soplado fuertes tales como éter bis-(dimetilaminoetilico) (BDMAEE, comercialmente disponible de Air Products and Chemicals como DABCO®BL19 o DABCO®BL11) o pentametil-dietilentriamina (PMDETA, disponible de Air Products como POLYCAT®5). Sin embargo, durante y después de la aplicación de la espuma se produce un nivel elevado de emisiones de amina, debido a que se requiere una gran cantidad de catalizador para hacer reaccionar el agua con isocianato en el procedimiento de soplado. Estas emisiones son un riesgo de seguridad debido a que los trabajadores expuestos a aminas volátiles pueden desarrollar una afección médica conocida como glaucopsia, que se caracteriza por una perturbación temporal de la visión. La exposición de los trabajadores puede ser particularmente grave en la pulverización residencial de espacios cerrados, debido a la falta de ventilación suficiente. La exposición a aminas también se puede producir durante el mezclamiento de las aminas con otros componentes de la formulación de poliuretano, así como también durante la ocupación de la residencia pulverizada.

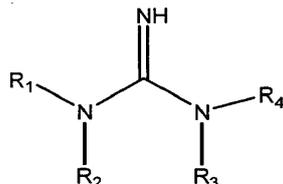
25 La actual invención está libre, o sustancialmente libre, de emisiones de amina. Esto es, no se detectaron emisiones de catalizador de amina cuando los volátiles de la espuma se extrajeron haciendo pasar un flujo constante de gas inerte a través de una muestra de espuma de poliuretano que se acondicionó a 32°C y 60°C . Además, las emisiones de la espuma se evaluaron usando un método de ensayo más estricto, denominado VDA278, usado típicamente en aplicaciones de automoción, en las que las muestras de espuma se extraen a 90°C y 120°C . El método de desorción térmica VDA 278 es un procedimiento de ensayo de emisiones de espumas de poliuretano estándar usado en la industria de la automoción para evaluar las emisiones de la espuma de poliuretano en condiciones agresivas. En un experimento de espacio superior dinámico, la extracción del gas se lleva a cabo de forma continua para eliminar todos los componentes volátiles de la muestra de espuma. El método consiste esencialmente en dos etapas, en las que las emisiones gaseosas que contribuyen típicamente a la contaminación de la calidad del aire interior se miden a 90°C durante 30 minutos (VOC) y subsiguientemente a 120°C durante 60 minutos. En la primera etapa, la muestra de espuma se coloca en un tubo de desorción térmica que se inunda continuamente con un gas inerte durante 30 minutos a 90°C . Las emisiones volátiles que se liberan desde la espuma se recogen en una trampa criogénica a -150°C , y al final del período el residuo atrapado se calienta hasta 280°C y se inyecta en un analizador de GC-MS. Una vez que se miden los VOC, la segunda etapa consiste en medir las emisiones condensables que son responsables de la condensación en los coches (FOG). La misma muestra se calienta ahora hasta 120°C , y el gas se hace pasar a través de la muestra durante 60 minutos, mientras que los volátiles se condensan en una trampa criogénica a 150°C . Los condensados se calientan entonces hasta 280°C y se analizan mediante GC-MS.

30 La actual invención también se refiere a un resultado de que la aceleración del extremo frontal del perfil de la velocidad de crecimiento puede ocurrir cuando se combinan un catalizador amínico de gelificación y/o de soplado convencional con una tetraalquilguanidina, tal como tetrametilguanidina, en menos de 40 por ciento en peso del contenido de amina total presente en la formulación con contenido elevado de agua, o en menos de 30%, o en menos de 5% en peso de la composición catalítica total. Este resultado es inesperado debido a que la tetrametilguanidina no está estructuralmente relacionada con BDMAEE, y por lo tanto no se espera que active sustancialmente la reacción de isocianato/agua.

35 Para los fines de esta descripción, "catalizador no emisor" significa catalizadores amínicos de gelificación y de soplado que tienen funcionalidades reactivas de isocianato, tales como grupo hidroxilo primario y secundario (-OH), grupos amina primaria y secundaria, urea y alquil (sustituido o no sustituido) ureas y amidas. Los ejemplos de catalizadores comprenden bis-(N,N-dimetilaminopropil)-amina (comercialmente disponible de Air Products and Chemicals como POLYCAT® 15), N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina (comercialmente disponible de Air Products and Chemicals como DABCO®T), POLYCAT-17 (N,N-dimetilaminopropil-N'-metil-N'-(2-hidroxi)etil)amina, dimetiletanolamina (comercialmente disponible como DABCO® DMEA), N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-(2-

hidroxipropil)amina, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxipropil)-1,3-propilendiamina, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, dimetilaminopropilurea y bis(dimetilaminopropil)urea (comercialmente disponible como DABCO®NE1070 y DABCO®NE1080 de Air Products and Chemicals), 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetílico), dimetilaminopropilamina (DMAPA); N-metil-N-2-hidroxipropil-piperazina, bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxipropil)imidazol, 6-dimetilamino-1-hexanol, y mezclas de los mismos. La cantidad de catalizador no emisor oscila típicamente de 10 pphp a 50 pphp, y en algunos casos, 5 pphp a 60 pphp.

La composición catalítica de la presente invención puede comprender uno o más catalizadores no emisores como se define anteriormente, en combinación con una o más tetraalquilguanidinas de la fórmula general:



en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente grupos alquilo de C1-C10. Excepto que se especifique de otro modo, los grupos alquilo descritos aquí pretenden incluir todos los isómeros estructurales, lineales o ramificados, de un resto dado dentro de esta definición. Como ejemplo, excepto que se especifique de otro modo, el término propilo pretende incluir n-propilo e isopropilo, mientras que el término butilo pretende incluir n-butilo, iso-butilo, t-butilo, sec-butilo, etc. Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de isómeros de octilo incluyen 2-etilhexilo y neooctilo. Un ejemplo de una tetraalquilguanidina adecuada es tetrametilguanidina. La cantidad de tetraalquilguanidina puede oscilar de 0,5 pphp a 20 pphp, y normalmente 1,0 pphp a 10 pphp.

En una realización alternativa, la composición catalítica de la presente invención puede consistir esencialmente en uno o más catalizadores no emisores en combinación con una o más tetraalquilguanidinas. Por medio de "que consiste esencialmente en", la composición catalítica tiene menos de 10% en peso de catalizador de amina emisor, catalizador metálico, otros aditivos o impurezas, y típicamente 5% en peso o menos de los catalizadores emisores anteriores. El catalizador de amina emisor comprende amina terciaria que no tiene ninguna funcionalidad reactiva de isocianato. Los ejemplos de catalizador de amina emisor comprenden aminas terciarias que son muy volátiles y sin grupos reactivos de isocianato, tales como diazabicyclooctano (trietilendiamina), suministrado comercialmente como catalizador DABCO 33-LV®, tris(dimetilaminopropil)amina (Polycat® 9), dimetilaminociclohexilamina (Polycat® 8) y bis(dimetilaminopropil)-N-metilamina (Polycat® 77). Los catalizadores de soplado volátiles adecuados incluyen, por ejemplo, éter bis-dimetilaminoetílico, comercialmente suministrado como catalizador DABCO® BL-11 por Air Products and Chemicals, Inc.; así como pentametil dietil triamina (POLYCAT® 5, Air Products and Chemicals, Inc.) y composiciones relacionadas; poliaminas permetiladas superiores; 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol y estructuras relacionadas; poliaminas alcoxiladas; composiciones de imidazol-boro; o composiciones de éter aminopropil-bis(aminoetílico). Los ejemplos de catalizador metálico incluyen sales de carboxilato de estaño(II), sales de dicarboxilato de dialquilestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurilmercaptida de dimetilestaño, dilaurilmercaptida de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dimetilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, bis(2-til-hexilmercaptacetato de dimetilestaño), bis(2-til-hexilmercaptacetato de dibutilestaño), octoato estannoso, otros catalizadores de organoestaño adecuados, o una combinación de los mismos. También se pueden incluir otros metales, tales como, por ejemplo, bismuto (Bi). Las sales de carboxilato de bismuto y estaño (II) adecuadas incluyen sales de ácido pentanoico ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido neohexanoico, ácido octanoico, ácido neooctanoico, ácido heptanoico, ácido neoheptanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido neononanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido dodecanoico, ácido neododecanoico, y otros ácidos carboxílicos adecuados. También se pueden incluir otras sales de metales de transición de plomo (Pb), hierro (Fe), cinc (Zn) con ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido octanoico, ácido neooctanoico, ácido neoheptanoico, ácido neodecanoico, ácido neoundecanoico, ácido neododecanoico, y otros ácidos carboxílicos adecuados.

Dependiendo de los requisitos durante la fabricación de la espuma o para la aplicación de uso final del producto de espuma, se pueden emplear diversos aditivos en la espuma de PUR para personalizar las propiedades específicas. Estos incluyen, pero sin limitarse a, agentes que abren la celda, estabilizantes de las celdas, emulsionantes, retardantes de la llama, alargadores de cadena, resinas epoxídicas, resinas acrílicas, cargas, pigmentos, o cualquier combinación de los mismos. La cantidad total de los aditivos combinados puede oscilar de 50 pphp a 250 pphp, y típicamente 90 pphp a 200 pphp. Se entiende que en las formulaciones de espuma se pueden incluir otras mezclas o materiales que son conocidos en la técnica, y están dentro del alcance de la presente invención.

La composición catalítica de esta descripción es adecuada para formulación de poliuretano que contiene agua como el único agente de soplado. Como alternativa, la composición catalítica se puede usar como una composición de agente de soplado que comprende agua y cualquier agente de soplado conocido en la técnica. Los agentes de soplado adecuados incluyen compuestos con bajos puntos de ebullición que se vaporizan durante la reacción de

polimerización exotérmica. Tales agentes de soplado son generalmente inertes o tienen baja reactividad, y por lo tanto es probable que no se descompongan o reaccionen durante la reacción de polimerización. Los ejemplos de agentes de soplado inertes incluyen, pero sin limitarse a, dióxido de carbono, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofurocarbonos (HFC), hidroclofluorocarbonos (HCFC), fluoroolefinas (FO), clorofluoroolefinas (CFO), hidrofuroolefinas (HFO), hidroclofluoroolefinas (HCFO), acetona, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como ciclopentano, isopentano, n-pentano, y sus mezclas. Otros agentes de soplado adecuados incluyen compuestos, por ejemplo agua, que reaccionan con compuestos de isocianato para producir dióxido de carbono. La cantidad de agente de soplado puede oscilar de 150 pphp a 20 pphp, y típicamente 100 pphp a 40 pphp.

Una realización ejemplar de la composición catalítica comprende 70% o más en peso de éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetilico) y 30% o menos en peso de tetrametilguanidina.

Las espumas de poliuretano se prepararon y se ensayaron de manera convencional usando las formulaciones mostradas a continuación. La siguiente formulación se usó para evaluar espumas y estudiar la cinética de la velocidad de crecimiento:

Componentes	PFP
Poliéter poliol	100
Emulsionante	32
Retardante de la llama (TCPP)	77
Tensioactivo	3,4
Agente de apertura de las celdas	0,15
DABCO®BL-11 (BDMAEE)	10
Agua	60

La formulación de PUR que comprende poliéterpoliol, agua, estabilizantes de las celdas, tales como tensioactivos de silicio, emulsionantes, retardantes de la llama, y opcionalmente agentes de apertura de las celdas, se combinan con la composición catalítica de esta descripción.

Los polioles adecuados para uso en tales formulaciones de PUR comprenden compuestos que contienen hidrógeno activo para uso con los poliisocianatos anteriores en la formación de las espumas de poliuretano de esta invención pueden ser cualquiera de los compuestos orgánicos que tienen al menos dos grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, polioles. Los polioles que se usan típicamente en los procedimientos de formación de espumas de PUR incluyen polialquilen éter y poliéster polioles. El polialquilen éter poliol incluye los polímeros de poli(óxido de alquilen), tales como los polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxilados, incluyendo dioles y trioles. Estos incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilopropano, ciclohexanodiol, y azúcares tales como sacarosa y polioles de bajo peso molecular similares.

En la presente invención se pueden usar amina poliéter polioles. Éstos se pueden preparar cuando una amina tal como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina, o trietanolamina, se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno.

En otro aspecto de la presente invención, se puede usar un solo poliéter poliol de peso molecular elevado, o una mezcla de poliéter polioles de peso molecular elevado, tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o materiales de diferentes pesos moleculares o diferentes composiciones químicas.

En todavía otro aspecto de la presente invención, se pueden usar poliéster polioles, incluyendo los producidos cuando un ácido dicarboxílico se hace reaccionar con un exceso de un diol. Los ejemplos no limitantes incluyen ácido succínico, glutárico, pimélico, adipico, subérico, azelaico, o ácido ftálico o anhídrido ftálico, que reacciona con etilenglicol o butanodiol. Los polioles útiles en la presente invención se pueden producir haciendo reaccionar una lactona con un exceso de un diol, por ejemplo caprolactona que se hace reaccionar con un propilenglicol. En un aspecto adicional, en la presente invención son útiles los compuestos que contienen hidrógeno activo, tales como poliéster polioles y poliéter polioles, y sus combinaciones.

Los ejemplos de emulsionantes que se pueden usar en la presente invención pueden comprender etoxilatos de nonilfenol, emulsionantes aniónicos tales como sales de ácidos grasos, sales de ésteres de ácido sulfúrico, sales de ésteres de ácido fosfórico, sales de ácidos sulfónicos, y combinaciones de cualquiera de estos. Los emulsionantes catiónicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a, sales de amonio cuaternario (carga dependiente del pH o

cargados permanentemente), tales como cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, seboamina polietoxilada, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio. Los emulsionantes bipolares o anfóteros adecuados incluyen, pero no se limitan a, sultainas, aminoácidos, iminoácidos, betainas y fosfatos. Los emulsionantes no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes grasos, éteres alquílicos de polioxietilenglicol, éteres alquílicos de polioxipropilenglicol, glucósidos (tales como decil, lauril y octilglucósidos), éteres alquilfenólicos de polioxietilenglicol, ésteres alquílicos de glicol. La cantidad de emulsionantes puede oscilar de 2,0 pphp a 50,0 pphp.

Los ejemplos de agentes de apertura de las celdas que se pueden usar en la presente invención pueden comprender agentes de apertura de las celdas como se describen en el documento US 5.614.566 así como en las patentes US 3793237, 3920587, 4596665, 4794127, 5114985, 5244931, 5852065, 6043290, y 6046249. La cantidad de agentes de apertura de las celdas puede oscilar de 0,05 pphp a 5,0 pphp.

Los ejemplos de tensioactivos que se pueden usar en la presente invención pueden comprender tensioactivos de silicona, así como tensioactivos aniónicos, catiónicos, bipolares o no iónicos orgánicos. Los ejemplos de tensioactivos de silicona adecuados incluyen, pero no se limitan a, polialquilsiloxanos, dimetilpolisiloxanos modificados con polioxialquilen poliol, dimetilpolisiloxanos modificados con alquilenglicol, o cualquier combinación de los mismos. Los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de ácidos grasos, sales de ésteres de ácido sulfúrico, sales de ésteres de ácido fosfórico, sales de ácidos sulfónicos, y combinaciones de cualquiera de estos. Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sales de amonio cuaternario (carga dependiente del pH o cargados permanentemente) tales como cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, seboamina polietoxilada, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio. Los tensioactivos bipolares o anfóteros adecuados incluyen, pero no se limitan a, sultainas, aminoácidos, iminoácidos, betainas y fosfatos. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes grasos, éteres alquílicos de polioxietilenglicol, éteres alquílicos de polioxipropilenglicol, glucósidos (tales como decil, lauril y octilglucósidos), éteres alquilfenólicos de polioxietilenglicol, ésteres alquílicos de glicol. La cantidad de tensioactivo puede oscilar de 0,1 pphp a 5 pphp.

En los diversos aspectos de la invención, la composición de agente de soplado comprende al menos 75% en peso de agua, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso de agua, al menos 90% en peso de agua, o al menos 95% en peso de agua. En la realización deseada de los diversos aspectos de la invención, la composición de agente de soplado comprende 100% en peso de agua.

No obstante, se pueden usar otros agentes de soplado en combinación con el agua en el procedimiento de formación de espumas de PUR, e incluyen, pero no se limitan a, cloruro de metileno, acetona, clorofluorocarbonos (CFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclofluorocarbonos (HCFC), hidrocarburos, fluoroolefinas (FO), clorofluoroolefinas (CFO) e hidroclofluoroolefinas (HCFO). Los ejemplos no limitantes de los HFC incluyen HFC-245fa, HFC-134a, y HFC-365. Los ejemplos ilustrativos de HCFC incluyen HCFC-141b, HCFC-22, y HCFC-123. Los hidrocarburos ejemplares incluyen n-pentano, isopentano, ciclopentano, o cualquier combinación de los mismos.

La cantidad de composición de agente de soplado usada puede variar en base a, por ejemplo, el uso pretendido y la aplicación del producto de espuma, y la rigidez y densidad de espuma deseadas. En la formulación de espuma y en el método para preparar una espuma de PUR rígida de la presente invención, la composición de agente de soplado que contiene agua está presente en cantidades de 10 a 80 partes en peso por cien partes en peso de poliol (pphp), de 12 a 60 pphp, de 14 a 40 pphp, o de 16 a 25 pphp.

Dependiendo de los requisitos durante la fabricación de la espuma, o para la aplicación de uso final del producto de espuma, en la formulación de espuma de PUR se pueden emplear diversos aditivos para personalizar las propiedades específicas. Estos incluyen, pero sin limitarse a, estabilizantes de las celdas, retardantes de la llama, alargadores de cadena, resinas epoxídicas, resinas acrílicas, cargas, pigmentos, o cualquier combinación de los mismos. La cantidad de estos aditivos puede oscilar de 50 pphp a 250 pphp. Se entiende que en las formulaciones de espuma se pueden incluir otras mezclas o materiales que son conocidos en la técnica, y están dentro del alcance de la presente invención.

La espuma de poliuretano de pulverización se produce poniendo en contacto esta mezcla con isocianato usando una pistola de pulverización de espuma de poliuretano que permite el mezclamiento por choques.

Los ejemplos de poliisocianatos adecuados son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolueno ("TDI"), diisocianato de 4,4'-difenilmetano ("MDI"). Son especialmente adecuados el diisocianato de 2,4- y de 2,6-tolueno, individualmente o junto con sus mezclas comercialmente disponibles. Otras mezclas adecuadas de diisocianatos son las conocidas comercialmente como "MDI bruto", también conocido como PAPI, que contiene 60% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. También, son adecuados los prepolímeros de estos poliisocianatos, que comprenden una mezcla parcialmente prereaccionada de poliisocianatos y poliéter y poliéster poliol. La cantidad de poliisocianato puede oscilar de 1 pphp a 100 pphp, y típicamente 5 pphp a 50 pphp.

Los polioles adecuados son aquellos polioles usados típicamente en la técnica para obtener espuma de PUR rígida, incluyendo los polialquilen éter y poliéster polioles descritos previamente. También, son útiles los poliéter polioles de

aminas, que se pueden preparar cuando se hace reaccionar una amina, tal como etilendiamina, dietilentriamina, toliendiamina, difenilmetanodiamina, trietanolamina, con óxido de etileno u óxido de propileno. En la formulación de espuma de pulverización también se usan polioles de Mannich, para incrementar la reactividad del sistema. Los polioles de Mannich se preparan típicamente mediante condensación de fenol con formaldehído en presencia de aminas que contienen hidroxilo, tales como dietanolamina, etanolamina. En la práctica de esta invención, también se puede usar un único poliéter poliol de peso molecular elevado. También, se pueden usar mezclas de poliéter polioles de peso molecular elevado, tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o materiales de diferente peso molecular o de diferente composición química. Los poliéster polioles útiles incluyen los producidos cuando se hace reaccionar un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol, por ejemplo ácido adípico o ácido ftálico o anhídrido ftálico con etilenglicol o butanodiol, o se hace reaccionar una lactona con un exceso de un diol, tal como caprolactona con propilenglicol. En un aspecto de la invención, como el poliol base, se puede usar un único poliéter poliol de peso molecular elevado. Como alternativa, se puede usar una mezcla de poliéter polioles de peso molecular elevado, por ejemplo mezclas de materiales di- y trifuncionales y/o materiales de diferentes pesos moleculares o diferentes composiciones químicas. Tales materiales di- y trifuncionales incluyen, pero no se limitan a, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliéter trioles a base de glicerol, poliéter trioles a base de trimetilolpropano, y otros compuestos o mezclas similares. Los polioles modificados con poliurea se forman mediante la reacción de una diamina y un diisocianato en presencia de un poliol de partida, conteniendo el producto una dispersión de poliurea. Una variante de polioles modificados con poliurea, también adecuada para uso, son los polioles de poliadición de poliisocianatos (PIPA), que se forma mediante la reacción in situ de un isocianato y una alcanolamina en un poliol. Los poliéter polioles adecuados también incluyen aquellos que contienen grupos amina terciaria que pueden catalizar la gelificación y la reacción de soplado de poliuretanos, por ejemplo los descritos en los documentos WO 03/016373 A1, WO 01/58976 A1; WO 2004/060956 A1; WO 03/016372 A1; y WO 03/055930 A1. Otros polioles útiles pueden incluir polioles a base de carbonato de polialquileno y polioles a base de polifosfato.

Otros polioles adecuados que se pueden usar según la invención incluyen polioles de aceites naturales o polioles obtenidos de fuentes naturales renovables tales como aceites vegetales. Los polioles útiles en la preparación de espuma de poliuretano a partir de fuentes baratas y renovables son muy deseables para minimizar el agotamiento de fuentes de combustibles fósiles y otras fuentes no sostenibles. Los aceites naturales consisten en triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados. Un poliol de aceite natural es aceite de ricino, un triglicérido natural de ácido ricinoleico que se usa habitualmente para obtener espuma de poliuretano, incluso aunque tiene ciertas limitaciones, tal como el contenido bajo de hidroxilo. Otros aceites naturales necesitan ser modificados químicamente para introducir un contenido de hidroxilo suficiente para hacerlos útiles en la producción de polímeros de poliuretano. Hay dos sitios químicamente reactivos que se pueden considerar cuando se intenta modificar un aceite natural o graso en un poliol útil: 1) los sitios insaturados (dobles enlaces); y 2) la funcionalidad de éster. Los sitios insaturados presentes en el aceite o grasa pueden ser hidroxilados vía epoxidación, seguida de apertura del anillo, o hidroformilación, seguida de hidrogenación. Como alternativa, también se puede utilizar la transesterificación para introducir grupos OH en aceite y grasa natural. El proceso químico para la preparación de polioles naturales usando una ruta de epoxidación implica una mezcla de reacción que requiere aceite natural epoxidado, un catalizador ácido de apertura del anillo, y un agente que abra el anillo. Los aceites naturales epoxidados incluyen aceites a base de plantas epoxidados (aceites vegetales epoxidados) y grasas animales epoxidadas. Los aceites naturales epoxidados pueden estar total o parcialmente epoxidados, y estos aceites incluyen aceite de soja, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de cáñola, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de colza, aceite de tung, aceite de semilla de algodón, aceite de alazor, aceite de cacahuete, aceite de linaza, y combinaciones de los mismos. Las grasas animales incluyen pescado, sebo y manteca. Estos aceites naturales son triglicéridos de ácidos grasos que pueden estar saturados o insaturados con diversas longitudes de cadena de C12 a C24. Estos ácidos pueden ser: 1) saturados: láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico y lignocérico; 2) monoinsaturados: palmitoleico, oleico; y 3) poliinsaturados: linoleico, linoléico, araquidónico. El aceite natural parcial o totalmente epoxidado se puede preparar cuando se hace reaccionar un peroxiácido en condiciones de reacción adecuadas. Los ejemplos de peroxiácidos utilizados en la epoxidación de aceites se han descrito en el documento WO 2006/116456 A1. Se puede usar la apertura del anillo de los aceites epoxidados con alcoholes, agua y otros compuestos que tienen uno o más grupos nucleófilos. Dependiendo de las condiciones de reacción, también se puede producir la oligomerización del aceite epoxidado. La apertura del anillo produce un poliol de aceite natural que se puede usar para la fabricación de productos de poliuretano. En el proceso de hidroformilación/hidrogenación, el aceite se hidroformila en un reactor lleno de una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono en presencia de un catalizador adecuado (típicamente cobalto o rodio) para formar un aldehído, que se hidrogena en presencia de un catalizador de cobalto o níquel para formar un poliol. Como alternativa, el poliol de aceites naturales y grasas se puede producir mediante transesterificación con una sustancia adecuada que contiene polihidroxilo usando una base o sal de metal alcalino o metal alcalino-térreo como catalizador de la transesterificación. En el proceso de transesterificación se puede usar cualquier aceite natural, o alternativamente, cualquier aceite parcialmente hidrogenado. Los ejemplos de aceites incluyen, pero no se limitan a, aceite de soja, maíz, algodón, cacahuete, ricino, girasol, cáñola, colza, alazor, pescado, foca, palma, tung, oliva, o cualquier mezcla. También se puede usar cualquier compuesto hidroxílico multifuncional, tal como lactosa, maltosa, rafinosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, eritritol, manitol, o cualquier combinación. La cantidad de poliol puede oscilar de 1 pphp (un poliol aditivo) a 100 pphp (un único poliol usado), y típicamente 5 pphp (un poliol aditivo) a 100 pphp (un único poliol).

La composición catalítica y el método para preparar espuma de poliuretano de la presente invención son útiles en la

formación de espumas de poliuretano rígidas de baja densidad. Tales espumas se producen generalmente con un índice de isocianato, o índice NCO, en un intervalo de 20 a 100, o 20 a 50. El índice NCO es la cantidad real de poliisocianato usada dividida entre la cantidad estequiométrica teóricamente requerida de poliisocianato requerida para reaccionar con todo el hidrógeno activo en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. Para los fines de la presente descripción, el Índice de Isocianato se representa mediante la ecuación: Índice de Isocianato = (Eq NCO/Eq de hidrógeno activo) x 100, en la que Eq NCO es el número de grupos funcionales de NCO en el poliisocianato, y Eq de hidrógeno activo es el número de equivalentes de átomos de hidrógeno activo.

Otros componentes típicos encontrados en la formulación de poliuretano incluyen tensioactivos estabilizantes de las celdas, tales como organopolisiloxanos, agentes emulsionantes, agentes que abren las celdas, retardantes de la llama, tales como compuestos de organofósforo halogenados, y alargadores de cadena, tales como etilenglicol y butanodiol. La cantidad de tales componentes puede oscilar de 50 pphp a 150 pphp, y típicamente 70 pphp a 120 pphp.

La expresión "poniendo en contacto" se usa aquí para describir medios para poner en contacto los componentes entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier duración de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto por amasado o mezclado. Además, la puesta en contacto de cualquier componente se puede producir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones o formulaciones descritas aquí. Aún más, dos o más de los componentes de la formulación descrita aquí pueden reaccionar para formar otros componentes al componer la composición. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede realizar por cualquier método conocido por alguien de pericia en la técnica.

EJEMPLO 1 COMPARATIVO

Velocidad de crecimiento de espuma preparada con mezcla de catalizadores amínicos emisores estándar (BDMAEE y DMAEE)

Se usó la siguiente formulación para obtener una espuma usando la combinación de catalizadores estándar de la industria éter bis(dimetilaminoetílico) (BDMAEE) y dimetilaminoetoxietanol (DMAEE).

Componentes	Partes
Polieter Polioliol	30,94
Emulsionante (Nonilfenol etoxilado)	9,88
Retardante de la llama (TCPP) (Fosfato de tris(2-tricloroisopropilo))	23,74
Tensioactivo (tensioactivo de silicio)	1,05
Agente de apertura de las celdas (Agente de apertura de las celdas de tipo polibutadieno y/o polioctenileno)	0,05
Estándar 1: DABCO®BL-11 Éter bis(dimetilaminoetílico)	5,28
Co-catalizador: DMAEE (Dimetilaminoetoxietanol)	2,24
Agua	18,05
MDI	91,23

Los componentes anteriores se mezclaron y se dejaron enfriar hasta alrededor de 5°C antes de mezclarlos con la cantidad correspondiente de isocianatos. Se mezclaron aproximadamente 25 g de la premezcla anterior con 25 g de isocianato (MDI) en un agitador mecánico en un recipiente de plástico de dos litros. El tiempo de comienzo, la velocidad de crecimiento, la altura de la espuma, la velocidad de la formación de la espuma se midieron usando un detector s3nar FOMAT (Ultrasonic Fan Sensor LR 2-40 PFT) colocado justo por encima del recipiente de mezclado, y se midieron durante varios minutos. El diagrama y la tabla a continuaci3n proporcionan los datos de la cin3tica de la espuma para el est3ndar. El detector s3nar monitoriza el proceso de espumaci3n y registra autom3ticamente el tiempo de elecci3n (segundos), que es el tiempo en el que la espuma alcanza el 80% de la altura m3xima; el tiempo de crecimiento (segundos), que es el tiempo en el que la espuma alcanza el 98% de la altura m3xima; la altura m3xima (mm), que es el punto m3s elevado en el perfil de velocidad de crecimiento; la altura final (mm), que es la altura final alcanzada al final de cada medida.

Parámetro	Valor
Tiempo de elección (80%H, segundos)	5,8
Tiempo de crecimiento (98% H, segundos)	6,7
Altura máxima (mm)	231
Altura final (mm)	226

EJEMPLO 2 COMPARATIVO

5 Comparación de la velocidad de crecimiento de la espuma entre el control de BMDAEE/DMAEE y TMG (tetrametilguanidina [TMG])

Las espumas se prepararon de manera similar como el ejemplo previo. Se usó tetrametilguanidina a dos niveles de uso diferentes como se muestra en la tabla a continuación.

Componentes	#2	#3
Polieter polioli	30,94	30,94
Emulsionante (igual que antes)	9,88	9,88
Retardante de la llama (TCPP) (igual que antes)	23,74	23,74
Tensioactivo (igual que antes)	1,05	1,05
Agente de apertura de las celdas (igual que antes)	0,05	0,05
TMG (Tetrametilguanidina)	2,50	8,00
Agua	18,05	18,05
MDI	91,23	91,23

10 Los datos a continuación muestran que la cinética de la velocidad de crecimiento para la espuma # 2 es mucho menor que el estándar de control. El incremento del nivel de TMG como en la espuma # 3 dio una cinética mucho más rápida que #2 y más comparable con el estándar de la industria. Sin embargo, el incremento del nivel de TMG tuvo un impacto negativo importante sobre la altura de la espuma. Además, las propiedades físicas de la espuma obtenidas con TMG son muy malas, y se observó inmediatamente degradación de la espuma tras el curado de la espuma. La falta total de integridad mecánica de la espuma obtenida con TMG evitó su uso en cualquier aplicación práctica.

15

Parámetro	Control (#1)	#2	#3
Tiempo de elección (80%H, segundos)	5,8	20	4,4
Tiempo de crecimiento (98% H, segundos)	6,7	22	5,2
Altura máxima (mm)	231	175	175
Altura final (mm)	226	157	166

EJEMPLO 3 COMPARATIVO

Comparación de la velocidad de crecimiento de la espuma entre el control de BMDAEE/DMAEE y la combinación "A" de catalizadores no emisores Polycat®-15/Dabco®-T

20 Este ejemplo muestra una comparación entre el catalizador estándar compuesto de una mezcla de BMDAEE/DMAEE y la combinación "A" de catalizadores no emisores que incluye 85% de bis(dimetilaminopropil)amina (comercialmente disponible como Polycat®-15) y 15% de N-(dimetilaminoetil)-N-(2-

5 hidroxietil)-N-metilamina (comercialmente disponible como Dabco®T). A partir de la gráfica más abajo, está claro que el estándar es significativamente más activo que la combinación de catalizadores no emisores. Aunque el estándar de BDMAEE/DMAEE se usa en 7,52 partes y la combinación de catalizadores no emisores requiere un nivel de uso mucho mayor, e incluso en 8,5 partes, todavía se observa un cierto pequeño retraso del extremo frontal, según se evidencia por el tiempo de elección y el tiempo de crecimiento. La baja actividad catalítica es debida a una combinación de factores que incluyen la inmovilización del catalizador y la activación ineficaz del agua, según se compara con BDMAEE.

Parámetro	Control	"A" #4
Tiempo de elección (80%H, segundos)	5,8	6,7
Tiempo de crecimiento (98% H, segundos)	6,7	7,9
Altura máxima (mm)	231	222
Altura final (mm)	226	219

EJEMPLO 4 COMPARATIVO

10 Comparación de la velocidad de crecimiento de la espuma entre el control de BDMAEE/DMAEE y la combinación "B" de catalizadores no emisores obtenida con 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)etanol y DMAEE

15 En este ejemplo, se usaron 10,4 partes de una combinación "B" de catalizadores que tiene los siguientes componentes: a) 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol (78%) y b) DMAEE (22%), para obtener espuma de poliuretano, y su cinética de velocidad de crecimiento se comparó con el sistema catalítico de BDMAEE/DMAEE estándar de control. Las tablas a continuación muestran la formulación que usa la combinación "B" de catalizadores, así como los datos de la cinética de la espuma.

20 El fin de este ejemplo es ilustrar que los catalizadores de soplado más eficientes que tienen la cadena principal N-C2-O-C2-N ideal para promover la reacción de soplado, tal como 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, no son capaces de proporcionar la cinética del extremo frontal rápida del control, incluso cuando se usa un gran exceso de catalizador. El uso de un gran exceso de catalizador incrementó hasta cierto grado la cinética del extremo frontal, pero no coincidió con la del control. También, el exceso de catalizador produjo una cinética rápida, pero a expensas de un soplado excesivo con respecto al final de la reacción, lo que causó una disminución en la densidad de la espuma, que impactó de forma negativa en las propiedades mecánicas. De este modo, el uso de un gran exceso de catalizador no emisor y de soplado más eficiente conocido en la técnica no proporcionó una solución al problema de tener una cinética de velocidad de crecimiento comparable a La del control, ni propiedades de espuma adecuadas.

Componentes	#5
Polieter Polioli	30,94
Emulsionante (igual que antes)	9,88
Retardante de la llama (TCPP)	23,74
Tensioactivo (igual que antes)	1,05
Agente de apertura de las celdas (igual que antes)	0,05
2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol	8,16
DMAEE (Dimetilaminoetoxietanol)	2,24
Agua	18,05
MDI	94,11

Parámetro	Control	"B" #5
Tiempo de elección (80%H, segundos)	5,8	7,2
Tiempo de crecimiento (98% H, segundos)	6,7	8,5
Altura máxima (mm)	231	267
Altura final (mm)	226	263

EJEMPLO 5

5 Comparación de la velocidad de crecimiento de la espuma de la combinación "A" de catalizadores Polycat®-15/Dabco®-T con y sin TMG

En este ejemplo se usó la combinación "A" de catalizadores en 9,0 partes, y se comparó con otra combinación que contenía 8,5 partes de "A" junto con 0,5 partes de TMG. A continuación se muestran las formulaciones y los datos de cinética.

Componentes	Comp. (#6)	#7
Polieter Poliol	30,94	30,94
Emulsionante (igual que antes)	9,88	9,88
Retardante de la llama (TCPP)	23,74	23,74
Tensioactivo (igual que antes)	1,05	1,05
Agente de apertura de las celdas (igual que antes)	0,05	0,05
TMG (Tetrametilguanidina)	0,00	0,50
Catalizador "A"	9,00	8,50
Agua	18,05	18,05
MDI	91,23	91,23

Parámetro	Control (#1)	Comp. (#6)	#7
Tiempo de elección (80%H, segundos)	5,8	6,1	5,5
Tiempo de crecimiento (98% H, segundos)	6,7	7,2	6. 7
Altura máxima (mm)	231	216	204
Altura final (mm)	226	211	201

10 En ambos casos 6 y 7, se usó la misma cantidad total de catalizador (9,0 partes), pero en # 6 las 9,0 partes son catalizador "A", mientras que en # 7 se usó una cantidad más pequeña de "A" (8,5 partes), y las 0,5 partes restantes se completaron mediante la adición de TMG para dar también 9,0 partes de catalizador total añadido. El resultado indica claramente que el sistema catalítico que contiene una cantidad pequeña de TMG (5,5% de la mezcla catalítica total) fue más rápido que "A".

EJEMPLO 6

15 Comparación de la velocidad de crecimiento de la espuma entre el control de BMDAEE/DMAEE, la combinación de catalizadores no emisores Polycat®-15/Dabco®-T, y la combinación "C" de catalizadores no emisores que contienen TMG (tetrametilguanidina)

20

En este ejemplo, se compararon 8,5 partes de una combinación "C" de catalizadores que tiene los siguientes componentes: a) bis-(dimetilaminopropil)amina (82,5%; Polycat®-15); b) 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol (12,5%); c) tetrametilguanidina (5,0%), con el estándar BDMAEE/DMAEE descrito en el ejemplo 1 (espuma # 1), y con la combinación de catalizadores no emisores descrita en el ejemplo 3 (espuma # 4). La formulación para la espuma # 8 se muestra en la siguiente tabla:

5

Componentes	#8
Polieter Polioliol	30,94
Emulsionante (igual que antes)	9,88
Retardante de la llama (TCPP)	23,74
Tensioactivo (igual que antes)	1,05
Agente de apertura de las celdas (igual que antes)	0,05
(Bis(dimetilaminopropil)amina) (Policat®-15)	7,01
2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol	1,06
TMG	0,42
Agua	18,05
MDI	91,23

La combinación "C" de catalizadores proporciona un perfil de velocidad de crecimiento que no solo reproduce el tiempo de elección y el tiempo de crecimiento del control, sino también la altura máxima y la altura final. Es muy sorprendente que cuando se añade una pequeña cantidad de TMG (5,0% de la carga de catalizador total), se produce un incremento sustancial en la velocidad de reacción, de manera que se pudo reproducir la cinética del control. Tal resultado no fue posible en ausencia de TMG, como ya se demostró en los ejemplos previos.

10

Parámetro	Control #1	Comp. #4	Catalizador "C" #8
Tiempo de elección (mm, 80%H, segundos)	5,8	6,7	5,7
Tiempo de crecimiento (seconds, 98% H)	6,7	7,9	6,8
Altura máxima (mm)	231	222	239
Altura final (mm)	226	219	234

EJEMPLO 7

Comparación de la velocidad de crecimiento de la espuma entre el control de BDMAEE/DMAEE, la combinación de catalizadores no emisores Polycat®-15/Dabco®-T, y la combinación "D" de catalizadores no emisores que contiene TMG (tetrametilguanidina)

15

En este ejemplo, se compararon 8,5 partes de una combinación "D" de catalizadores que tiene los siguientes componentes: a) bis-(dimetilaminopropil)amina (82,5%; Polycat®-15); b) éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetílico) (12,5%; Dabco®NE300); c) tetrametilguanidina (5,0 %), con el estándar BDMAEE/DMAEE descrito en el ejemplo 1 (espuma # 1), y con la combinación de catalizadores no emisores descrita en el ejemplo 3 (espuma # 4). La formulación para la espuma # 9 se muestra en la siguiente tabla:

20

Componentes	#9	#10
Polieter Polioliol	30,94	30,94
Emulsionante (igual que antes)	9,88	9,88
Retardante de la llama (TCPP)	23,74	23,74
Tensioactivo (igual que antes)	1,05	1,05

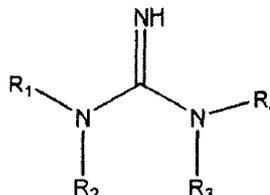
Agente de apertura de las celdas (igual que antes)	0,05	0,05
(Policat®-15)	7,01	7,01
Éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetílico)	1,06	0,53
2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol (Dabco®T)	0,00	0,53
TMG	0,42	0,42
Agua	18,05	18,05
MDI	91,23	91,23

5 La combinación "D" de catalizadores proporciona un perfil de velocidad de crecimiento que no solo reproduce el tiempo de elección y el tiempo de crecimiento del control, sino también la altura máxima y la altura final. Como se muestra en los ejemplos previos, la adición de una pequeña cantidad de TMG (5,0% de la carga de catalizador total) incrementó la velocidad de reacción de manera que la cinética de la velocidad de crecimiento igualó a la del estándar. Tal resultado no fue posible en ausencia de TMG, como ya se demostró en los ejemplos previos. La combinación "D" de catalizadores es análoga a "C", pero en "D" se usó el catalizador de soplado éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetílico) que tiene un grupo amina primaria. Este catalizador está estructuralmente relacionado con BDMAEE, ya que también tiene la cadena principal N-C2-O-C2-N necesaria para la activación del agua. De este modo, ambas combinaciones "C" y "D", que tienen 5,0% de TMG (basado en la carga de catalizador total), son muy eficaces y lo más comparable al control del estándar emisor. También se encontró un caso similar para la combinación "E" de catalizadores, que también contiene 5,0% de TMG.

Parámetro	Control #1	Comp. #4	Catalizador "C" #8	Catalizador "D" #9	Catalizador "E" #10
Tiempo de elección (mm, 80%H, segundos)	5,8	6,7	5,7	5,4	5,4
Tiempo de crecimiento (segundos, 98% H, segundos)	6,7	7,9	6,8	6,4	6,4
Altura máxima (mm)	231	222	239	227	224
Altura final (mm)	226	219	234	222	220

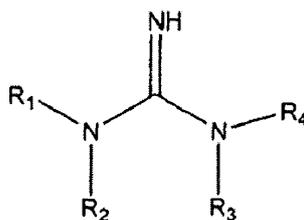
Reivindicaciones presentadas originalmente:

- 15 1. Una composición catalítica para catalizar la formación de una espuma de poliuretano, que comprende:
al menos un catalizador no emisor y una tetraalquilguanidina de la siguiente fórmula



en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente grupos alquilo de C1-C10 y sus isómeros ramificados o no ramificados.

- 20 2. La composición catalítica del apartado 1, que consiste esencialmente en al menos un catalizador no emisor y una tetraalquilguanidina de la siguiente fórmula



en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente grupos alquilo de C1-C10 y sus isómeros lineales o ramificados.

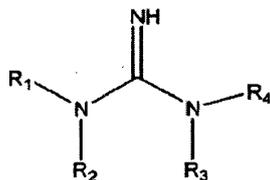
- 5 3. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la espuma de poliuretano se forma en presencia de una composición de agentes de soplado que comprende agua.
4. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la espuma de poliuretano se forma en presencia de una composición de agente de soplado que consiste en agua.
5. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.
- 10 6. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina en la composición catalítica es suficiente para lograr un tiempo de elección, según se mide mediante un detector sónico, de 5,8 segundos o más corto.
7. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 40% o menos en peso de la composición catalítica total.
- 15 8. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 30% o menos en peso de la composición catalítica total.
9. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 5% o menos en peso de la composición catalítica total.
- 20 10. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que el catalizador no emisor comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en bis-(N,N-dimetilaminopropil)-amina, 6-dimetilamino-1-hexanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina, (N,N-dimetilaminopropil-N'-metil-N'-(2-hidroxi)etil)amina, dimetiletanolamina, N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-(2-hidroxi)propil)amina, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxi)propil)-1,3-propilendiamina, 2-(2-dimetilamino)etoxi)etanol, dimetilaminopropilurea, bis(dimetilaminopropil)urea, 2-[N-(dimetilamino)etoxi)etil)-N-metilamino]etanol, éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(amino)étilico, dimetilaminopropilamina, N-metil-N-2-hidroxi)propil-piperazina, bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxi)propil)imidazol, y cualquier combinación de los mismos.
- 25 11. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que el al menos un catalizador no emisor comprende bis(dimetilaminopropil)amina y N-(dimetilamino)etil)-N-(2-hidroxi)etil)-N-metilamina.
- 30 12. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que el al menos un catalizador no emisor comprende bis(dimetilaminopropil)amina y 2-[N-(dimetilamino)etoxi)etil)-N-metilamino]etanol.
13. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que el al menos un catalizador no emisor comprende bis(dimetilaminopropil)amina y éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(amino)étilico).
- 35 14. La composición catalítica del apartado 1 o 2, en la que la espuma de poliuretano formada tiene una densidad de alrededor de 6 a alrededor de 16 Kg/m³.
15. Una composición catalítica para catalizar la formación de una espuma de poliuretano, que comprende alrededor de 70% o más en peso de éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(amino)étilico), y alrededor de 30% o menos en peso de tetrametilguanidina.
- 40 16. Un método para preparar una espuma de poliuretano rígida, de baja densidad, soplada por agua, que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, a un Índice de Isocianato de 20 a 100, en presencia de una cantidad eficaz de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75% en peso de agua y una cantidad eficaz de una composición catalítica según el apartado 1, teniendo la espuma de poliuretano rígida una densidad de alrededor de 6 a alrededor de 16 Kg/m³.
17. El método del apartado 16, en el que el Índice de Isocianato es 20 a 50.

18. El método del apartado 16, en el que la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.
19. El método del apartado 16, en el que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 40% o menos en peso de la composición catalítica total.
- 5 20. El método del apartado 16, en el que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 30% o menos en peso de la composición catalítica total.
21. El método del apartado 16, en el que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 5% o menos en peso de la composición catalítica total.
22. Una formulación de espuma de poliuretano, que comprende
- 10 al menos un polioliol, al menos un isocianato, una cantidad eficaz de una composición de agente de soplado, y una cantidad eficaz de una composición catalítica según el apartado 1.
23. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 22, que comprende además al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en un tensioactivo, un emulsionante, un retardante de la llama, un agente de reticulación, un estabilizante de las celdas, o una combinación de los mismos.
- 15 24. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 23, en la que la composición de agente de soplado comprende agua.
25. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 23, en la que la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.
26. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 23, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 40% o menos en peso de la composición catalítica total.
- 20 27. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 23, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 30% o menos en peso de la composición catalítica total.
28. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 23, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende alrededor de 5% o menos en peso de la composición catalítica total.
- 25 29. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 22, en la que la espuma de poliuretano tiene una densidad de alrededor de 6 a alrededor de 16 Kg/m³.
30. La formulación de espuma de poliuretano del apartado 29, en la que la espuma de poliuretano tiene una densidad de alrededor de 8 Kg/m³.

REIVINDICACIONES

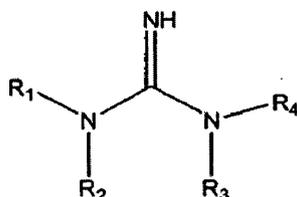
1. Una composición catalítica para catalizar la formación de una espuma de poliuretano, que comprende:

al menos un catalizador no emisor y una tetraalquilguanidina de la siguiente fórmula



5 en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente grupos alquilo de C1-C10 y sus isómeros ramificados o no ramificados, en la que el al menos un catalizador no emisor comprende bis(dimetilaminopropil)amina y un compuesto seleccionado del grupo de N-(dimetilaminoetil)-N-(2-hidroxi)etil)-N-metilamina, 2-[N-(dimetilamino)etoxi)etil)-N-metilamino]etanol, y éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(amino)etílico).

10 2. La composición catalítica de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en al menos un catalizador no emisor y una tetraalquilguanidina de la siguiente fórmula



en la que R1, R2, R3 y R4 son independientemente grupos alquilo de C1-C10 y sus isómeros lineales o ramificados.

3. La composición catalítica de la reivindicación 1 o 2, en la que la espuma de poliuretano se forma en presencia de una composición de agentes de soplado que comprende agua.

15 4. La composición catalítica de la reivindicación 1 o 2, en la que la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.

5. La composición catalítica de la reivindicación 1 o 2, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina en la composición catalítica es suficiente para lograr un tiempo de elección, según se mide mediante un detector sónico, de 5,8 segundos o más corto.

20 6. La composición catalítica de la reivindicación 1 o 2, en la que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende 40% o menos en peso de la composición catalítica total.

7. La composición catalítica de la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador no emisor comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en bis-(N,N-dimetilaminopropil)-amina, 6-dimetilamino-1-hexanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina, (N,N-dimetilaminopropil-N'-metil-N'-(2-hidroxi)etil)amina, dimetiletanolamina, N,N-bis(3-dimetilamino-propil)-N-(2-hidroxi)propil)amina, N,N-dimetil-N',N'-bis(2-hidroxi)propil)-1,3-propilendiamina, 2-(2-dimetilamino)etoxi)etanol, dimetilaminopropilurea, bis(dimetilaminopropil)urea, 2-[N-(dimetilamino)etoxi)etil)-N-metilamino]etanol, éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(amino)etílico), dimetilaminopropilamina, N-metil-N-2-hidroxi)propil-piperazina, bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxi)propil)imidazol, y cualquier combinación de los mismos.

30 8. La composición catalítica de la reivindicación 1 o 2, en la que la espuma de poliuretano formada tiene una densidad de 6 a 16 Kg/m³.

9. Una composición catalítica para catalizar la formación de una espuma de poliuretano, que comprende

70% o más en peso de éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(amino)etílico), y 30% o menos en peso de tetrametilguanidina.

35 10. Un método para preparar una espuma de poliuretano rígida, de baja densidad, soplada por agua, que comprende poner en contacto al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, a un Índice de Isocianato de 20 a 100, en presencia de una cantidad eficaz de una composición de agente de soplado que comprende al menos 75% en peso de agua y una cantidad eficaz de una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, teniendo la espuma de poliuretano rígida una densidad de 6 a 16 Kg/m³.

40 11. El método de la reivindicación 10, en el que el Índice de Isocianato es 20 a 50.

12. El método de la reivindicación 10, en el que la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.

13. El método de la reivindicación 10, en el que la cantidad de la tetraalquilguanidina comprende 40% o menos en peso de la composición catalítica total.

14. Una formulación de espuma de poliuretano, que comprende

5 al menos un poliol, al menos un isocianato, una cantidad eficaz de una composición de agente de soplado, y una cantidad eficaz de una composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

15. La formulación de espuma de poliuretano de la reivindicación 14, que comprende además al menos un miembro seleccionado de un grupo que consiste en un tensioactivo, un emulsionante, un retardante de la llama, un agente de reticulación, un estabilizante de las celdas, o una combinación de los mismos.

10