

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 403**

51 Int. Cl.:

C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2005 E 14173716 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2787016**

54 Título: **Formulaciones de poliuretano de desmoldeo rápido/tiempo de crema prolongado**

30 Prioridad:

28.05.2004 US 856042
18.05.2005 US 131179

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ANDREW, GARY DALE;
LISTEMANN, MARK LEO;
STEHLEY, PATRICK GORDON;
TOBIAS, JAMES DOUGLAS y
MILLER, JOHN WILLIAM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 403 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

Formulaciones de poliuretano de desmoldeo rápido/tiempo de crema prolongado

5 Antecedentes de la invención

La invención se refiere a productos de poliuretano y a procedimientos para producirlos. Más particularmente, se refiere a composiciones catalizadoras para formar los productos de poliuretano.

10 Los fabricantes de artículos de poliuretano requieren una tecnología de procesamiento cada vez mejor para cumplir con las crecientes presiones de rentabilidad y diseño de piezas complicadas. Dos parámetros importantes que afectan a la capacidad de un fabricante para hacer frente a estos desafíos son la capacidad para llenar el molde completamente y rápidamente antes de que el inicio de las reacciones de poliuretano aumente la viscosidad, y la capacidad del sistema para curarse muy rápidamente desde ese momento de forma que la pieza pueda extraerse rápidamente del molde ("desmoldeo"). Es deseable que la composición formadora de poliuretano no reaccione significativamente ni aumente excesivamente en viscosidad hasta que se haya llenado esencialmente el molde. De esta forma, retrasar el tiempo de inicio del poliuretano proporciona una ventana de tiempo más larga para rellenar el molde, lo que permite la producción de piezas más complejas y, frecuentemente, también permite ciclos más largos de limpieza de los tornillos. Al mismo tiempo, la reducción del tiempo de reacción general aumenta la productividad de los costosos bienes de equipo utilizados para fabricar las piezas. El tiempo total transcurrido desde el inicio de la inyección en el molde hasta que se extrae la pieza se conoce comúnmente como "tiempo de desmoldeo". Tanto el tiempo de inicio como el tiempo de desmoldeo pueden verse muy afectados por la elección del tipo y la cantidad de catalizador. Sin embargo, los catalizadores que retrasan el inicio de la reacción de formación de poliuretano también aumentan frecuentemente el tiempo de desmoldeo, aumentando así el coste incremental.

25 Al mismo tiempo, existe una tendencia a la producción de espumas de poliuretano que tengan densidades cada vez más bajas, lo que tiende a aumentar los tiempos de desmoldeo, perjudicando de esta forma adicionalmente la productividad. Por lo tanto, existe la necesidad creciente de un catalizador de acción retardada, es decir, un catalizador que retrasará el inicio de la reacción del isocianato, comúnmente denominado "tiempo de inicio" o "tiempo de crema", y que además no aumente sustancialmente el tiempo de desmoldeo. Alternativamente, también existe la necesidad de un catalizador que proporcione el mismo tiempo de inicio con un tiempo de desmoldeo más corto. De esta forma, se buscan mejores sistemas catalizadores de poliuretano en la industria.

35 Breve resumen de la invención

En un aspecto, la invención proporciona una composición para su uso en la fabricación de una espuma de poliuretano. La composición incluye una combinación de catalizadores que contiene un catalizador de gelificación y un catalizador de trimerización, en la que el catalizador de gelificación se selecciona del grupo que consiste en aminas terciarias, mono(amino terciario)ureas, bis(amino terciario)ureas y combinaciones de cualquiera de las mismas. La composición también incluye uno o más aceleradores de curado seleccionados de entre uno de:

45 i) un primer grupo que consiste en dioles que comprenden al menos un grupo hidroxilo primario y que tienen de cinco a 17 átomos de esqueleto de cadena elegidos de entre carbono, oxígeno, o ambos entre los grupos hidroxilo, siempre que al menos cinco de los átomos del esqueleto sean carbono; y

ii) un segundo grupo que consiste en compuestos que comprenden tres o más grupos hidroxilo, al menos dos de los cuales son primarios, y que tienen pesos moleculares de entre 90 g/mol y 400 g/mol,

o ambos.

50 También se describe en el presente documento un procedimiento para fabricar una espuma de poliuretano. El procedimiento incluye mezclar conjuntamente un polioliol polimérico, un poliisocianato y una composición tal como se ha descrito justo anteriormente.

55 También se describe en el presente documento una composición de poliuretano que incluye un producto de una reacción entre un polioliol polimérico y un poliisocianato, teniendo lugar la reacción en presencia de una composición tal como se ha descrito anteriormente.

60 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona formulaciones para preparar productos de poliuretano mediante las reacciones de un poliisocianato orgánico con un polioliol polimérico (es decir, un poliéster- o poliéter-polioliol) y agua en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalizadora que comprende un catalizador de gelificación, un catalizador de expansión, un acelerador de curado y un catalizador de trimerización. Opcionalmente, también se puede incluir un extensor de cadena, pero no es necesario. Las composiciones catalizadoras que incluyen estos componentes pueden proporcionar mejoras en el tiempo de desmoldeo o en el tiempo de inicio, o en ambos.

Las composiciones catalizadoras según la invención se usan típicamente a un nivel de 0,1 a 5 partes por cien partes de polioli (pphp). Las composiciones catalizadoras incluyen el catalizador de gelificación, el catalizador de trimerización, el catalizador de expansión y el acelerador de curado en un amplio intervalo de proporciones de la forma siguiente.

Componente	Intervalo (% en peso)	Intervalo preferido (% en peso)
Catalizador de gelificación	14-35	24-32
Catalizador de trimerización	1,4-6	2-5
Catalizador de expansión	0,8-4	1-3
Acelerador de curado	55-83,8	60-73

Dicha composición catalizadora puede diluirse opcionalmente con un extensor de cadena para proporcionar una composición que comprende la composición catalizadora y el extensor de cadena en un amplio intervalo de proporciones; los intervalos no limitantes típicos son los siguientes:

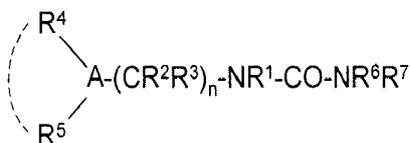
Componente	Intervalo típico (% en peso)	Intervalo preferido (% en peso)	Intervalo más preferido (% en peso)
Composición catalizadora	5-100	25-75	55-65
Extensor de cadena	0-95	25-75	35-45

A continuación se describirán los componentes por separado en detalle.

Catalizador de gelificación

Un catalizador de gelificación es cualquier catalizador de amina terciaria conocido en la técnica del uretano con una selectividad inicial inferior a 0,7. La selectividad del catalizador se define como la relación entre la velocidad de expansión (formación de urea) y la velocidad de gelificación (formación de uretano) [J. Cellular Plastics, vol. 28, 1992, p. 360-398]. El catalizador de gelificación se selecciona del grupo que consiste en aminas terciarias, mono(amino terciario)ureas, bis(amino terciario)ureas y combinaciones de las mismas. Una amina terciaria ejemplar es trietilendiamina (TEDA), también conocida como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, aunque también se pueden utilizar otras conocidas en la técnica. Otros catalizadores de gelificación adecuados incluyen N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N,N",N"-tetrametildipropilentriamina, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-1,3-propanodiamina, dimetilaminopropilamina, N-dimetilaminopropil-N-metiletanolamina, quinuclidina y quinuclidinas sustituidas (patente de Estados Unidos Nº 5.143.944 y patente de Estados Unidos Nº 5.233.039), pirrolizidinas sustituidas (patente de Estados Unidos Nº 55.512.603) y pirrolidinas sustituidas (documento EP 499 873).

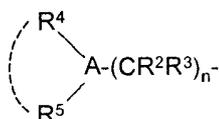
En general, los compuestos de urea de aminas terciarias adecuados para su uso como catalizadores de gelificación incluyen compuestos representados por la fórmula general:



en la que:

A representa CH o N;

R¹ representa hidrógeno o el grupo

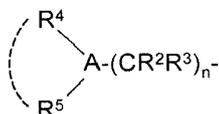


n representa un número entero entre 1 y 6, ambos inclusive;

R² y R³ representan cada uno hidrógeno o un grupo alquilo C1-C6; y

R⁴ y R⁵ representan cada uno un grupo alquilo C1-C6 o juntos representan un grupo alquileo C2-C6 que puede contener un oxígeno de anillo o un resto amina -NR-, en el que R es hidrógeno, un grupo alquilo C1-C4, o el grupo -(CR²R³)_n-NR¹-CO-NR⁶R⁷ en el que

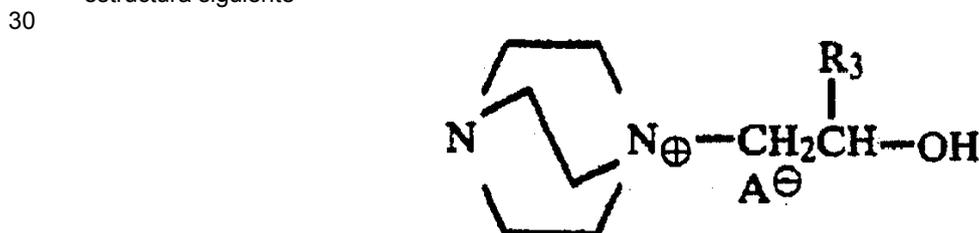
5 R⁶ y R⁷ representan cada uno individualmente H o el grupo



10 Los derivados de urea de aminas terciarias específicos adecuados incluyen, como ejemplos no limitantes, 2-dimetilaminoetilurea; N,N'-bis(2-dimetilaminoetil)urea; N,N-bis(2-dimetilaminoetil)urea; 3-dimetilaminopropilurea; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)urea; 1-(N-metil-3-pirrolidino)metilurea; 1,3-bis(N-metil-3-pirrolidino)metilurea; 3-piperidinopropilurea; N,N'-bis(3-piperidinopropil)urea; 3-morfolinopropilurea; N,N'-bis(3-morfolinopropil)urea; 2-piperidinoetilurea; N,N'-bis(2-piperidinoetil)urea; 2-morfolinoetilurea y N,N'-bis(2-morfolinoetil)urea.

15 Catalizador de trimerización

20 Los catalizadores de trimerización adecuados para su uso según la invención incluyen cualquiera de dichos catalizadores conocido en la técnica. Los ejemplos no limitantes específicos incluyen N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina y sales carbonilato o carboxilato de N-hidroxiálquilo-amonio cuaternario, tales como las que se describen en la patente de Estados Unidos N° 4.582.861 por Galla et al. También son útiles sales carboxilato de metal alcalino, cuyos ejemplos no limitantes son sales alcalinas de los ácidos carboxílicos mencionados más adelante en el presente documento para su uso en el "bloqueo" (es decir, la formación de una sal con) catalizadores que contienen amina. Una sal carboxilato ejemplar es el 2-etilhexanoato de potasio. Otros catalizadores de trimerización de carboxilato alcalino adecuados son N-(2-hidroxifenil)metilglicinato de sodio, tal como se divulga en la patente de Estados Unidos N° 3.896.052, y N-(2-hidroxifenil)metil-N-metilglicinato de sodio. Catalizadores de trimerización especialmente eficaces son 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno bloqueado con un fenol o un ácido carboxílico, y sales de amonio cuaternario (quat) de TEDA-óxido de propileno, que tienen la estructura siguiente



35 en la que A⁻ es 2-etilhexanoato o cualquiera de los ácidos de bloqueo que se enumeran más adelante en el presente documento y cada R₃ se selecciona independientemente de entre H, alquilo C1-C10, arilo C6-C10 y CH₂-O-R⁴, en el que R⁴ es alquilo C1-C15, arilo o aralquilo. En una forma de realización, cada R³ es metilo.

Catalizador de expansión

40 Se conoce una serie considerable de catalizadores de expansión en la técnica del poliuretano, y cualquiera de los mismos puede utilizarse según la invención. Un catalizador de expansión es cualquier catalizador de amina terciaria conocido en la técnica del uretano con una selectividad inicial superior a 0,8. La selectividad del catalizador se define como la relación entre la velocidad de expansión (formación de urea) y la velocidad de gelificación (formación de uretano) [J. Cellular Plastics, vol. 28, 1992, p. 360-398]. Los ejemplos de catalizadores de expansión de amina terciaria adecuados incluyen, pero sin limitación, bis(dimetilaminoetil)éter, suministrado comercialmente como catalizador DABCO® BL-11 por Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA, pentametildietilentriamina y composiciones relacionadas (patente de Estados Unidos N° 5.039.713, patente de Estados Unidos N° 5.559.161), poliaminas permetiladas superiores (patente de Estados Unidos N° 4.143.003), poliaminas ramificadas (patente de Estados Unidos N° 3.836.488), 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol y estructuras relacionadas (patente de Estados Unidos N° 4.338.408), poliaminas alcoxiladas (patente de Estados Unidos N° 5.508.314), composiciones de imidazol-boro (patente de Estados Unidos N° 5.539.007) y composiciones de aminopropil-bis(aminometil)éter (patente de Estados Unidos N° 5.874.483 y patente de Estados Unidos N° 5.824.711). Los catalizadores de expansión utilizados típicamente según la invención son pentametildietilentriamina y trietilentetramina permetilada.

55 Acelerador de curado

Los aceleradores de curado según la invención incluyen compuestos de una de dos categorías, o de ambas. La

primera categoría consiste en dioles que comprenden al menos un grupo hidroxilo primario, y preferentemente dos grupos hidroxilo primarios, estando conectados los dos grupos hidroxilo mediante un radical orgánico que contiene de cinco a 17 átomos de esqueleto (cadena, anillo o combinación de los mismos) elegidos de entre carbono, oxígeno, o ambos, siempre que al menos cinco de los átomos del esqueleto sean carbono.

La segunda categoría de aceleradores de curado incluye compuestos que comprenden tres o más grupos hidroxilo, al menos dos de los cuales son hidroxilos primarios, que tienen pesos moleculares de entre 90 g/mol y 400 g/mol. Típicamente, el peso molecular se encontrará entre 90 g/mol y 260 g/mol. El acelerador de curado comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y combinaciones de cualquiera de los mismos.

Es importante señalar que los aceleradores de curado están presentes en las composiciones de la invención como los compuestos mismos, y no en forma reaccionada como parte de un poliéster-poliol o polieter-poliol. Los mismos compuestos que se utilizan como aceleradores de curado pueden estar presentes adicionalmente en forma reaccionada (por ejemplo, como ésteres o éteres derivados de los mismos) en dichos poliéster- o polieter-poliol, pero no tienen el mismo efecto y no son aceleradores de curado según la invención.

Extensor de cadena

Los extensores de cadena adecuados para su uso según la invención incluyen etilenglicol, 1,4-butanodiol y combinaciones de los mismos.

Ácidos y fenoles de bloqueo

En una forma de realización de la invención, algunos o todos los catalizadores de gelificación, expansión y trimerización se pueden "bloquear" con (es decir, forman una sal con) una sal de ácido carboxílico, un fenol o un fenol sustituido, asumiendo que el catalizador contenga una funcionalidad amina con la que formar una sal. Debe indicarse que el catalizador añadido a una formulación de poliuretano puede contener el ácido carboxílico o el fenol ya presente, o el ácido o el fenol se pueden añadir con uno o más de los otros ingredientes a la formulación, para formar así la sal *in situ*. Al proporcionar la composición de catalizador en forma de dicha sal, se puede lograr un inicio retrasado de la actividad del catalizador. Esto puede ser beneficioso en algunas aplicaciones, por ejemplo, cuando se desea un retraso en el aumento de la viscosidad para facilitar el llenado del molde.

Muchos ácidos carboxílicos son adecuados para bloquear cualquiera o todos los componentes del catalizador de gelificación, expansión y trimerización según la invención. Los ejemplos no limitantes incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico, ácidos carboxílicos sustituidos con ariloxi tales como ácido fenoxiacético y ácido (diclorofenoxi)acético, y ácidos halogenados tales como ácido 2-cloropropiónico y ácidos carboxílicos aromáticos de anillo halogenado, tales como el ácido clorobenzoico. Otros ejemplos no limitantes de ácidos adecuados incluyen hidroxiaácidos tales como ácido glucónico, ácido hidroxiacético, ácido tartárico y ácido cítrico. Los expertos en la técnica entenderán que determinados ácidos en combinación con determinadas combinaciones de catalizadores de gelificación/expansión, como parte de determinadas composiciones generales de la formulación de poliuretano, pueden menoscabar algunas propiedades de rendimiento de la composición y el proceso generales, por ejemplo, con respecto a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) durante y/o después de la formación del poliuretano. La determinación de combinaciones aceptables de ácidos con catalizadores para una aplicación dada puede, por lo tanto, requerir una determinada cantidad de experimentación rutinaria, que está dentro de la capacidad del experto en la técnica, con dichas combinaciones que aún se encuentran dentro del alcance de la invención.

Se puede utilizar cualquiera de una serie de fenoles para formar sales con cualquiera o todos los componentes catalizadores de gelificación, expansión y trimerización. Los ejemplos no limitantes adecuados incluyen nonilfenol, isopropilfenol, octilfenol y terc-butilfenol. También son útiles los dialquilfenoles, por ejemplo diisopropilfenol y di-terc-butilfenol. Típicamente se utiliza un fenol por sí mismo.

Poliisocianato

Los poliuretanos preparados utilizando los catalizadores de la presente invención se pueden fabricar a partir de una amplia diversidad de poliisocianatos conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen hexametildiisocianato, fenilendiisocianatos, toluendiisocianatos y 4,4'-difenilmetanodiisocianato. Especialmente adecuados son los 2,4- y 2,6-toluenodiisocianatos, individualmente o juntos en forma de sus mezclas disponibles comercialmente. Otras mezclas adecuadas de diisocianatos son aquellas conocidas comercialmente como "MDI en bruto", también conocidas como PAPI, que contienen aproximadamente el 60% de 4,4'-difenilmetanodiisocianato junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. También son adecuados "prepolímeros" de estos poliisocianatos que comprenden una mezcla que se ha hecho prereaccionar parcialmente de poliisocianatos y polieter- o poliéster-poliol.

Poliol

Los poliuretanos preparados utilizando los catalizadores de la presente invención se pueden fabricar a partir de cualquiera de una amplia diversidad de polioles conocidos en la técnica. Los polioles adecuados para su uso en la fabricación de formulaciones de poliuretano catalizadas por las composiciones catalizadoras de la invención son polialquileneterpolioles y poliesterpolioles. Los polialquileneterpolioles incluyen polímeros de poli(óxido de alquileno) tales como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) que tienen grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxílicos que incluyen dioles y trioles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilopropano, ciclohexanodiol y polioles de bajo peso molecular. Los poliesterpolioles útiles incluyen aquellos producidos por reacción de un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol, por ejemplo ácido adípico con etilenglicol, dietilenglicol o 1,4-butanodiol, o reacción de una lactona tal como caprolactona con un exceso de un diol tal como propilenglicol. Otros polioles son conocidos en la técnica, y su uso también se contempla según la invención.

Los poliuretanos según la invención también pueden incluir cualquiera de una diversidad de otros ingredientes conocidos en la técnica del poliuretano, incluidos agentes de expansión tales como agua, cloruro de metileno, triclorofluorometano, hidrocarburos, hidrofluorocarbonos, estabilizadores celulares tales como siliconas y catalizadores organometálicos tales como dilaurato de dibutilestaño.

Las composiciones catalizadoras según la invención proporcionan tiempos de desmoldeo cortos a la vez que mantienen un tiempo de inicio aceptablemente largo en comparación con un sistema que contiene únicamente una amina terciaria en presencia de etilenglicol o una combinación de catalizadores de trimerización con amina terciaria en presencia de etilenglicol. Alternativamente, el tiempo de desmoldeo puede mantenerse mientras se alarga el tiempo de crema para mejorar el llenado del molde.

En los ejemplos y las tablas siguientes, los niveles de uso de los componentes distintos a los polioles según el párrafo [0024] se encuentran en pphp de dichos polioles, a menos que se indique lo contrario. Las formulaciones de poliuretano ejemplares generales que contienen composiciones catalizadoras según la invención pueden incluir formulaciones tales como las expuestas en cualquiera de las tablas 1-4.

Tabla 1. Formulación de poliuretano a base de polieterpoliol

Polieterpoliol	100
Extensor de cadena (1,4-butanodiol o etilenglicol)	2-15
Agua	0-0,4
Estabilizador celular (tensioactivo de silicona)	0-0,5
Agua o agente de expansión orgánico	0,1-2,5
Catalizador organometálico (dilaurato de dibutilestaño)	0-0,3
Amina terciaria (trietilendiamina)	0,1-0,8
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno o sal carboxilato de N-hidroxialquil-amonio cuaternario	0,02-0,06
Acelerador del curado (glicerol)	0,2-3,0
Prepolímero de isocianato*, % de NCO libre	Índice 96-105, 17-22%,
*MDI o TDI o ambos	

Tabla 2. Formulación de poliuretano a base de poliesterpoliol

Poliesterpoliol	100
Extensor de cadena (etilenglicol o 1,4-butanodiol)	4-15
Agua	0-1,5
Estabilizador celular (tensioactivo de silicona)	0-1,5
Amina terciaria (trietilendiamina)	0,1-0,8
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno o sal carboxilato de N-hidroxialquil-amonio cuaternario	0,02-0,06
Acelerador de la curación (glicerol)	0,2-3,0
Prepolímero de isocianato*, % de NCO libre	Índice 96-104 , 16-23% de NCO

Tabla 3. Formulación de espuma flexible

Espuma flexible	Partes en peso (pphp)
Polieterpoliol convencional (Tr5000 MW Triol)	20 - 100
Copolímero-poliol*	0 - 80
Tensioactivo de silicona	1 - 2,5
Agente de expansión	2 - 4,5
Reticulante (dietanolamina)	0,5 - 3
Catalizador de la invención	0,1 - 5
Isocianato	Índice 70-115

*Estireno-acrilonitrilo-poliol

Tabla 4. Formulación rígida

5

Formulación de espuma rígida	Partes en peso (pphp)
Poliol	100
Tensioactivo de silicona	1-4
Agente de expansión	2-35
Catalizador de la invención	0,1-5
Agua	0-5
Isocianato	Índice 70-300

Ejemplos

10 Las composiciones catalizadoras se sometieron a ensayo utilizando una máquina de cizallamiento de baja presión, fabricada por The Edge Sweets Company, Inc. de Grand Rapids, MI, con una velocidad de tornillo de 6.000 rpm. Las temperaturas de la premezcla y el prepolímero se mantuvieron a 43 °C. Cada tiempo de inicio se registró como el "tiempo de crema", es decir, el momento en el que un aclaramiento del color de la formulación y un aumento en el volumen indicaron el inicio de la formación de espuma. Un molde con las dimensiones de 30 x 15 x 1 cm se calentó a 55 °C. Cada tiempo de desmoldeo se determinó desmoldeando la pieza en el momento deseado y doblando 180 grados. Cuando no se observó agrietamiento, se consideró que la pieza había alcanzado un desmoldeo óptimo. Las densidades de todas las piezas se mantuvieron a 0,50-0,55 gramos por centímetro cúbico (g/cc) a lo largo del estudio. La formulación de la tabla 5 se utilizó para este estudio. El poliesterpoliol indicado es difuncional.

Tabla 5. Sistema de ensayo estándar

20

Componente	pphp
Poliesterpoliol NB 93708 de Dow Chemical	100,00
Etilenglicol	8,00
Agua (total)	0,46
Tensioactivo de silicona DC 193	0,40
Prepolímero de MDI (18,22% de NCO)	Índice 98-100

25 La tabla 6 muestra las reactividades estándar del sistema utilizando trietilendiamina como catalizador de control. Un tiempo de desmoldeo estándar cuando se utilizaron 0,5 pphp de trietilendiamina (TEDA) fue de 4'30" (4 minutos y 30 segundos) con un tiempo de crema de 9 segundos. El aumento de trietilendiamina a 0,66 pphp redujo los tiempos de desmoldeo a 3'45", pero el tiempo de crema o de inicio también se redujo a 7 segundos. Tal reducción en la práctica tendería a afectar negativamente a la capacidad de llenado del molde debido a que el tiempo de inicio de la reacción se acorta, lo que conduce a un aumento de las tasas de residuos o de reparación.

Tabla 6. Composición del catalizador de control

Catalizador y vehículos utilizados	Control (pphp)	Control (pphp)
Trietilendiamina contenida (TEDA)	0,50	0,66
Etilenglicol	1,00	1,34
Nivel de utilización de la composición catalizadora (33,3% en peso de TEDA en etilenglicol)	1,50	2,00
Tiempo de crema (segundos)	9,00	7,00
Tiempo de desmoldeo (minutos y segundos)	4'30"	3'45"

5 La tabla 7 muestra la formulación de una composición catalizadora (composición 1) según la invención. La composición utiliza glicerol como acelerador de curado en combinación con sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y trietilendiamina para mejorar los tiempos de desmoldeo. Los resultados de una evaluación realizada en la composición catalizadora 1 se muestran en la tabla 8, en la que se observa que, en comparación con la composición de control de la tabla 6, esta composición no tuvo un efecto negativo sobre las propiedades físicas, pero redujo drásticamente el tiempo de desmoldeo y prolongó el tiempo de crema. El glicerol no se usa normalmente en este tipo de formulación, ya que se sabe que ablanda la espuma en exceso.

Tabla 7. Composición catalizadora 1

Componente	%
Trietilendiamina (TEDA)	17,10
Pentametildietilentríamina	1,00
Sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (SA-1)	1,90
Etilenglicol	40,00
Glicerol	40,00

15 Tabla 8. Rendimiento de la composición catalizadora 1

Catalizador y vehículos usados	Catalizador 1				
Nivel de utilización de la composición catalizadora	1,50	2,00	2,20	2,60	2,80
TEDA	0,2565	0,3420	0,3762	0,4446	0,4788
Etilenglicol	0,6000	0,8000	0,8800	1,0400	1,1200
Sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno	0,0285	0,0380	0,0418	0,0494	0,0532
Pentametildietilentríamina	0,0150	0,0200	0,0220	0,0260	0,0280
Glicerol	0,6000	0,8000	0,8800	1,0400	1,1200
Total	1,5000	2,0000	2,2000	2,6000	2,8000
Tiempo de crema (segundos)	17	14	13	12	11
Tiempo de desmoldeo (min y s)	4'45"	4'00"	3'30"	3'15"	2'15"

20 La composición catalizadora 1 a 2,80 pphp proporcionó el tiempo de crema más próximo al de nueve segundos del control (TEDA contenido a 0,5 pphp) a la vez que reducía el tiempo de desmoldeo de 4'30 "a 2'45". También se observó un aumento de dos segundos en el tiempo de crema. Cuando se adaptó el tiempo de desmoldeo del control de TEDA (TEDA contenido a 0,66 pphp) utilizando 2,0-2,2 pphp de la composición catalizadora 1, el tiempo de crema de siete segundos se prolongó a 13-14 segundos. En la práctica comercial, se esperaría que dicha mejora proporcionara un rendimiento de llenado de moldes superior.

25 La tabla 9 ilustra los efectos de eliminar uno cualquiera de diversos componentes (acelerador de curado, catalizador de trimerización o catalizador de expansión) de la composición de catalizador preferida.

Tabla 9. Reactividades de contraejemplo

Catalizador y vehículos usados	Control	Control con glicerol	Control	Control con glicerol	Control con SA-1	Control con SA-1 y PC5	Catalizador 1
Nivel de utilización de la composición catalizadora	1,50	1,50	2,00	2,00	1,50	2,00	2,80
TEDA	0,50	0,5000	0,6600	0,6600	0,4665	0,3420	0,4788
Etilenglicol	1,00	0,5000	1,3400	1,3400	1,0050	1,6000	1,1200
Sal (SA-1) fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno	0	0,0000	0	0,0000	0,0285	0,0380	0,0532
Pentametildietilentríamina (PC5)	0	0,0000	0	0,0000	0,0000	0,0200	0,0280
Glicerol	0	0,5000	0	1,0000	0,0000	0,0000	1,1200
Total	1,50	1,5000	2,0000	2,0000	1,5000	2,0000	2,8000
Tiempo de crema (segundos)	9	10	7	8	9	7	11
Tiempo de desmoldeo (min y s)	4'30"	4'15"	3'45"	3'45"	4'00"	3'30"	2'25"

5 La sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y el glicerol, cuando se usan por separado en formulaciones catalizadoras, proporcionaron solo una pequeña ventaja en los tiempos de crema o de desmoldeo. La adición de glicerol al catalizador de control (catalizador de control de 1,5 pphp) aumentó el tiempo de crema en solo un segundo y redujo el tiempo de desmoldeo en 15 segundos. La adición de glicerol al catalizador de control (catalizador de control de 2,0 pphp) también aumentó el tiempo de crema en un segundo, pero no redujo el de desmoldeo.

10 La adición de sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno al catalizador de control de 1,5 pphp no prolongó el tiempo de crema y solo redujo el tiempo de desmoldeo en 30 segundos. La adición de catalizador de expansión de sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y pentametildietilentríamina al catalizador de control de 2,0 pphp acortó el tiempo de crema en un segundo a la vez que redujo el de desmoldeo en solo 15 segundos. Por el contrario, la composición del catalizador 1 utilizada a un nivel de 2,8 pphp proporcionó una reducción sustancial del tiempo de desmoldeo a 2'25", a la vez que mejoró el tiempo de crema a 11 segundos.

15 Tal como se muestra por medio de los resultados anteriores, la combinación de un catalizador de gelificación de amina terciaria, un catalizador de trimerización tal como sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, un acelerador de curado tal como glicerol y, opcionalmente, un catalizador de expansión tal como pentametildietilentríamina proporcionaron mejoras significativas en los tiempos de crema y de desmoldeo.

20 La tabla 10 muestra una formulación catalizadora que se usó para comparar varios dioles y trioles como posibles aceleradores de curado. Solo se cambió el diol/triol durante la evaluación.

25

Tabla 10. Composiciones catalizadoras para la evaluación de diol/políol

Componente	%
Trietilendiamina (TEDA)	17,10
Sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno	1,90
Pentametildietilentríamina	1,00
Acelerador de curado (tipo variado)	80,00

30 Las tablas 11-13 resumen los resultados de reactividad en función de la estructura de diol o polioli y en tres niveles de uso de la composición catalizadora.

Tabla 11. Reactividad, composición catalizadora a 1,5 pphp

Acelerador de curado	Desmoldeo minutos	Crema segundos	Densidad g/cc	
Etilenglicol (Control)	4'30"	17	0,52	Según la invención
Glicerol	3'30"	18	0,54	Según la invención

Acelerador de curado	Desmoldeo minutos	Crema segundos	Densidad g/cc	
2,5-Hexanodiol	10'00"	17	0,53	Ejemplo de referencia
1,6-Hexanodiol	4'45"	16	0,55	Ejemplo de referencia
Tripropilenglicol	10'00"	16	0,52	Ejemplo de referencia
Trimetilolpropano	3'45"	17	0,53	Según la invención
Dietilenglicol	5'45"	17	0,55	Ejemplo de referencia

Tabla 12. Reactividad, composición catalizadora a 2,2 pphp

Acelerador de curado	Desmoldeo minutos	Crema segundos	Densidad g/cc	
Etilenglicol (control)	3'45"	12	0,53	Según la invención
Glicerol	3'00"	13	0,54	Según la invención
2,5-Hexanodiol	7'30"	12	0,54	Ejemplo de referencia
1,6-Hexanodiol	3'30"	11	0,55	Ejemplo de referencia
Tripropilenglicol	6'45"	12	0,52	Ejemplo de referencia
Trimetilolpropano	3'00"	12	0,53	Según la invención
Dietilenglicol	3'45"	12	0,54	Ejemplo de referencia

5

Tabla 13. Reactividad, composición catalizadora a 2,8 pphp

Acelerador de curado	Desmoldeo minutos	Crema segundos	Densidad g/cc	
Etilenglicol (control)	3'30"	9	0,54	Según la invención
Glicerol	2'25"	11	0,53	Según la invención
2,5-Hexanodiol	5'00"	10	0,55	Ejemplo de referencia
1,6-Hexanodiol	2'45"	9	0,52	Ejemplo de referencia
Tripropilenglicol	5'30"	9	0,55	Ejemplo de referencia
Trimetilolpropano	2'30"	10	0,54	Según la invención.
Dietilenglicol	3'00"	9	0,55	Ejemplo de referencia

10

La tabla 11 muestra resultados con otros dioles y polioles de bajo peso molecular: a un nivel de utilización del catalizador de 1,5 pphp, el glicerol y el trimetilolpropano proporcionaron un desmoldeo más corto con tiempos de crema o inicio iguales en comparación con el etilenglicol de control. El tiempo de desmoldeo utilizando 1,6-hexanodiol fue igual al del etilenglicol, y se observó un tiempo de crema igual. El uso de 2,5-hexanodiol, tripropilenglicol y dietilenglicol dio como resultado tiempos de desmoldeo más largos con un tiempo de crema igual al del control de etilenglicol.

15

La tabla 12 muestra que a un nivel de uso del catalizador de 2,2 pphp, el glicerol, el trimetilolpropano y el 1,6-hexanodiol mostraron un mejor tiempo de desmoldeo con respecto al control. Los tiempos de crema o los tiempos de inicio fueron iguales o más largos que los obtenidos con el control (etilenglicol). El dietilenglicol mostró tiempos de desmoldeo y de crema iguales al control, mientras que el 2,5-hexanodiol y el tripropilenglicol mostraron tiempos de desmoldeo prolongados en comparación con el control de etilenglicol.

20

25

La tabla 13 muestra que a un nivel de utilización de catalizador de 2,8 pphp, la tendencia observada en el nivel de uso de 2,2 pphp permaneció igual: el glicerol, el trimetilolpropano y el 1,6-hexanodiol mostraron un mejor tiempo de desmoldeo con respecto al control. Los tiempos de crema o los tiempos de inicio fueron iguales al control de etilenglicol. El dietilenglicol mostró una mejora moderada con respecto al etilenglicol de control, mientras que el 2,5-hexanodiol y el tripropilenglicol continuaron mostrando tiempos de desmoldeo prolongados en comparación con el control de etilenglicol.

Evaluaciones de catalizadores de trimerización

30

Se evaluaron varios catalizadores de trimerización para comprender el efecto beneficioso que podrían tener sobre

un sistema que contiene glicerol. La sal carboxilato de N-hidroxiopropil-amonio cuaternario de TEDA (documento US 4.785.025), N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) bloqueados con fenol o ácido 2-etilhexanoico se evaluaron utilizando la formulación catalizadora siguiente:

5 Tabla 14. Formulación para variaciones de catalizador

Componente	% en peso
Trietilendiamina (TEDA)	17,10
Catalizador de trimerización	Variado
Pentametildietilentriamina	1,00
Glicerol	40
Etilenglicol	40

Los resultados obtenidos con estas formulaciones se muestran en la tabla 15.

10 Tabla 15. Evaluaciones de catalizadores de trimerización

Catalizador de trimerización	Desmoldeo (min)	Crema (s)	% en peso de catalizador de trimerización
Sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno	3'00"	13	1,90
Sal de ácido 2-etilhexanoico de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno	3'30"	12	2,9
Compuesto de amonio cuaternario (quat) de TEDA-óxido de propileno-ácido 2-etilhexanoico	3'30"	12	3,0
N,N',N"-Tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina	2'45"	12	2,2
2-Etilhexanoato de potasio	3'15"	12	1,9
N-(2-Hidroxi-5-nonilfenil)metil-N-metilglicinato de sodio	3'30"	12	1,9

15 Las cantidades de cada composición catalizadora mostradas en la tabla 15 se ajustaron para que proporcionaran aproximadamente el mismo tiempo de crema (aproximadamente 12 segundos) a fin de comparar su rendimiento con respecto al tiempo de desmoldeo y el nivel de uso requerido. Todos los catalizadores de trimerización de la tabla 15 funcionaron bien como componentes de la composición del catalizador, y la sal fenólica de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno fue particularmente eficaz.

20 Si bien se conocen numerosos catalizadores y dioles y trioles de bajo peso molecular por separado para preparar espumas de poliuretano, la combinación de un catalizador de gelificación con un catalizador de trimerización, un acelerador de curado tal como se ha definido anteriormente, y opcionalmente un catalizador de expansión y/o un extensor de cadena, es particularmente eficaz para prolongar el tiempo de crema y/o acortar el tiempo de desmoldeo.

25 Aunque la invención se ilustra y describe en el presente documento con referencia a formas de realización específicas, no se pretende que las reivindicaciones adjuntas se limiten a los detalles mostrados.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para su uso en la fabricación de una espuma de poliuretano, composición que comprende:

5 (a) una combinación de catalizadores que comprende un catalizador de expansión, un catalizador de gelificación y un catalizador de trimerización, en la que el catalizador de gelificación se selecciona del grupo que consiste en aminas terciarias, mono(amino terciario)ureas, bis(amino terciario)ureas y combinaciones de cualquiera de las mismas; y

10 (b) uno o más aceleradores de curado seleccionados de entre uno de:

i) un primer grupo que consiste en dioles que comprenden al menos un grupo hidroxilo primario y que tienen de cinco a 17 átomos de esqueleto de cadena elegidos de entre carbono, oxígeno, o ambos, entre los grupos hidroxilo, siempre que al menos cinco de los átomos del esqueleto sean carbono; y

15 ii) un segundo grupo que consiste en compuestos que comprenden tres o más grupos hidroxilo, siendo al menos dos de los mismos primarios, y que tienen pesos moleculares de entre 90 g/mol y 400 g/mol,

o ambos,

20 en la que el catalizador de gelificación, el catalizador de trimerización, el catalizador de expansión y el acelerador de curado están presentes en las cantidades que se muestran en % en peso:

Catalizador de gelificación	14 - 35
Catalizador de trimerización	1,4 - 6
Catalizador de expansión	0,8 - 4
Acelerador de curado	55 - 83,8

25 y en la que el acelerador de curado comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, diglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol y combinaciones de cualquiera de los mismos.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el catalizador de gelificación comprende una amina terciaria.

30 3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el acelerador de curado comprende glicerol.

4. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el acelerador de curado comprende trimetilolpropano.

35 5. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el acelerador de curado comprende 1,6-hexanodiol.

6. La composición de la reivindicación 1 o 2, composición que además comprende un fenol o un ácido carboxílico que forma una sal con al menos una porción del catalizador de gelificación.

40 7. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, composición que además comprende un fenol o un ácido carboxílico que forma una sal con al menos una porción de al menos uno de entre el catalizador de gelificación y el catalizador de expansión.

8. La composición de la reivindicación 7, en la que el fenol o el ácido carboxílico comprenden el compuesto fenol.

45 9. La composición de la reivindicación 7, en la que el fenol o el ácido carboxílico comprenden ácido 2-etilhexanoico.

10. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de gelificación comprende trietilendiamina.

50 11. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de trimerización comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de amonio cuaternario (quat) de TEDA-óxido de propileno-ácido 2-etilhexanoico; 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, ya sea solo o bloqueado con un fenol o un ácido carboxílico; sales carboxilato de N-hidroxiálquil-amonio cuaternario; N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina y carboxilatos de metales alcalinos.

55 12. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de trimerización comprende sal de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno-fenol.

60 13. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de trimerización comprende N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina.

14. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el catalizador de expansión comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en pentametildietilentriamina, trietilentetramina permetilada, bis(dimetilaminoetil)éter y mezclas de los mismos.

5 15. La composición de la reivindicación 1 o 2, que comprende además un poliol polimérico.

16. Una composición para su uso en la fabricación de una espuma de poliuretano, composición que comprende:

(a) una combinación de catalizadores que comprende:

10 (i) un catalizador de gelificación que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en trietilendiamina, 3-dimetilaminopropilurea, N,N'-bis(3-dimetilamino-propil)urea, 1-(N-metil-3-pirrolidino)metilurea, 1,3-bis(N-metil-3-pirrolidino)metilurea, y una combinación de los mismos; y

15 (ii) un catalizador de trimerización que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuesto de amonio cuaternario (quat) de TEDA-óxido de propileno-ácido 2-etilhexanoico; 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, solo o bloqueado con un fenol o un ácido carboxílico; sales carboxilato de N-hidroxiálquil-amonio cuaternario; N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina; carboxilatos de metales alcalinos y una combinación de cualquiera de los mismos;

20 (b) uno o más aceleradores de curado seleccionados del grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, diglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol y una combinación de los mismos y

25 (c) un catalizador de expansión que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en pentametildietilentriamina, trietilentetramina permetilada, bis(dimetilaminoetil)éter y una combinación de los mismos,

en la que el catalizador de gelificación, el catalizador de trimerización, el catalizador de expansión y el acelerador de curado están presentes en las cantidades que se muestran en % en peso:

30

Catalizador de gelificación	14 - 35
Catalizador de trimerización	1,4 - 6
Catalizador de expansión	0,8 - 4
Acelerador de curado	55 – 83,8

17. Una composición según la reivindicación 16, en la que el catalizador de gelificación comprende trietilendiamina.

35 18. La composición catalizadora de la reivindicación 16 o 17, composición que además comprende un fenol o un ácido carboxílico que forma una sal con al menos una porción de al menos uno del catalizador de gelificación y el catalizador de expansión.

40 19. La composición catalizadora de la reivindicación 16 o 17, composición que además comprende del 25 al 75% en peso del catalizador de gelificación, el catalizador de trimerización, el catalizador de expansión y el acelerador de curado y del 25 al 75% en peso de un extensor de cadena que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,4-butanodiol y una combinación de los mismos.

45 20. La composición catalizadora de la reivindicación 16 o 17, en la que el catalizador de gelificación, el catalizador de trimerización, el catalizador de expansión y el acelerador de curado están presentes en las cantidades que se muestran en % en peso:

Composición catalizadora	% en peso
Catalizador de gelificación	24-32
Catalizador de trimerización	2-5
Catalizador de expansión	1-3
Acelerador de curado	60-73

50 21. La composición catalizadora de la reivindicación 20, composición que comprende del 55 a 65% en peso del catalizador de gelificación, el catalizador de trimerización, el catalizador de expansión y el acelerador de curado y del 35 al 45% en peso de un extensor de cadena que comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,4-butanodiol y una combinación de los mismos.

22. La composición de la reivindicación 16 o 17, en la que el catalizador de gelificación comprende trietilendiamina, el catalizador de trimerización comprende 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno-fenol, el catalizador de expansión comprende pentametildietilentríamina, el acelerador de curado comprende glicerol y la composición comprende además un extensor de cadena, que comprende etilenglicol.

5

23. La composición de la reivindicación 16 o 17, en la que el catalizador de expansión comprende pentametildietilentríamina.