

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 532**

51 Int. Cl.:

C08G 18/06 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01)
C08K 5/02 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/54 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2012** **PCT/US2012/025869**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012** **WO12115929**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012** **E 12750165 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019** **EP 2678391**

54 Título: **Premezclas de espuma de poliuretano que contienen agentes de soplado de olefina halogenada y espumas hechas a partir de estos**

30 Prioridad:

21.02.2011 US 201161445027 P
21.02.2011 US 201161445022 P
20.02.2012 US 201213400559

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

WILLIAMS, DAVID J.;
BOGDAN, MARY C.;
GITTERE, CLIFFORD P. y
POSS, ANDREW J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 532 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

Premezclas de espuma de poliuretano que contienen agentes de soplado de olefina halogenada y espumas hechas a partir de estos.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano y poliisocianurato, a agentes de soplado y a sistemas catalizadores y métodos para su preparación.

Antecedentes de la invención

- 10 Las espumas de poliuretano o poliisocianurato rígidas a semi-rígidas de baja densidad son útiles en una amplia variedad de aplicaciones de aislamiento, incluidos sistemas para techos, paneles de construcción, aislamiento de sobres, espumas aplicadas con spray, espumas delgadas de uno y dos componentes, aislamiento para refrigeradores y congeladores, y la llamada piel integral para aplicaciones tales como volantes y otras partes de la cabina automotriz o aeroespacial, suela de calzados y contenciones para parques de diversiones. Es importante para la aceptación comercial a gran escala de espumas de poliuretano rígidas su capacidad de proporcionar un buen equilibrio de las propiedades. Por ejemplo, se sabe que muchas espumas de poliuretano y poliisocianurato rígido proveen un excelente aislamiento
- 15 térmico, excelentes propiedades de resistencia al fuego y propiedades estructurales superiores a densidades razonablemente bajas. Se sabe que las espumas de piel integrales en general producen una piel exterior resistente y durable y un núcleo amortiguador de las celdas.

- 20 Se conoce la técnica de producir espumas de poliuretano y poliisocianurato rígidas o semi-rígidas sometiendo a reacción un poliisocianato con uno o más polioles en presencia de uno o más agentes de soplado, uno o más catalizadores, uno o más tensioactivos y opcionalmente otros ingredientes. Los agentes de soplado que se han usado con este fin incluyen ciertos compuestos dentro de la categoría general de compuestos que incluyen hidrocarburos, fluorocarburos, clorocarburos, clorofluorocarburos, hidroclofluorocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, aldehídos, alcoholes, cetonas y ácido orgánico o gas, lo más a menudo CO₂. Se genera calor cuando el poliisocianato reacciona con el poliol. Este calor volatiliza el agente de soplado contenido en la mezcla líquida, formando así burbujas allí. En el
- 25 caso de materiales generadores de gas, se generan especies gaseosas por descomposición térmica o reacción con uno o más de los ingredientes utilizados para producir la espuma de poliuretano o poliisocianurato. A medida que procede la reacción de polimerización, la mezcla líquida se convierte en un sólido celular, atrapando el agente de soplado en las celdas de la espuma. Si no se usa un tensioactivo en la composición de espumado, en muchos casos las burbujas simplemente atraviesan la mezcla líquida sin formar una espuma o formando una espuma con celdas grandes e
- 30 irregulares que la tornan inútil.

- La industria de la espuma ha utilizado históricamente agentes de soplado líquidos que incluyen ciertos fluorocarburos debido a su facilidad de uso y capacidad de producir espumas con propiedades de aislamiento mecánico y térmico superiores. Estos fluorocarburos en particular no solamente actúan como agentes de soplado en función de su volatilidad, sino que además son encapsulados o atrapados en la estructura de celda cerrada de la espuma rígida y son el principal
- 35 contribuyente de las propiedades de baja conductividad térmica de las espumas de uretano rígidas. Estos agentes de soplado fluorocarbonados también producen una espuma que tiene un factor k favorable. El factor k es la tasa de transferencia de energía térmica por conducción en un pie cuadrado de material homogéneo de una pulgada de espesor en una hora, en donde hay una diferencia de un grado Fahrenheit perpendicularmente en las dos superficies del material. Dado que la utilidad de las espumas de tipo poliuretano de celda cerrada se basa, en parte, en sus propiedades de
- 40 aislamiento térmico, sería ventajoso identificar materiales que produzcan espumas con factor k inferior.

- Los agentes de soplado preferidos también tienen un potencial de bajo calentamiento global. Entre estos se encuentran determinadas hidrohaloolefinas incluidas determinadas hidrofluoroolefinas de las cuales trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)) y 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzzm(Z)) son de particular interés e hidroclofluoroolefinas de las cuales 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) (incluidos ambos isómeros cis y trans, y combinaciones de estos) es de particular interés. Los procedimientos para la fabricación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se describen en las patentes de EE. UU. 7.230.146 y 7.189.884. Los procedimientos para la fabricación de trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se describen en las patentes de EE. UU. 6.844.475 y 6.403.847.
- 45

- Es conveniente en muchas aplicaciones proveer componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones pre-mezcladas. Más típicamente, la formulación de espuma se pre-mezcla en dos componentes. La
- 50 materia prima compatible con poliisocianato y opcionalmente isocianato, entre otros los agentes de soplado y tensioactivos no reactivos, comprenden el primer componente, comúnmente denominado componente "A". Un poliol o una mezcla de polioles, uno o más tensioactivos, uno o más catalizadores, uno o más agentes de soplado y otros componentes opcionales, incluidos, entre otros, retardantes de llamas, colorantes, compatibilizadores y solubilizantes típicamente comprende el segundo componente, comúnmente denominado componente "B". Por consiguiente, las

espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente uniendo componentes laterales A y B o bien mezclando a mano en preparaciones pequeñas y, preferiblemente a máquina para formar bloques, placas, laminados, paneles para vaciado *in situ* y otros artículos, espumas aplicadas con spray, espumas delgadas y similares. Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes tales como retardantes de fuego, colorantes, agentes de soplado auxiliares y otros polioles al sito de reacción o cabezal de mezclado. Más convenientemente, no obstante, se incorporan todos en el componente B.

Los solicitantes han podido apreciar que un defecto de los sistemas de dos componentes, especialmente aquellos que usan ciertas hidrohaloolefinas, incluidas 1234ze(E) y 1233zd(E), es la vida útil de la composición B. Normalmente, cuando una espuma se produce poniendo en contacto los componentes secundarios A y B, se obtiene una buena espuma. No obstante, los solicitantes han descubierto que si la composición de premezcla de poliol que contiene un agente de soplado de olefina halogenada, incluida en particular 1234ze(E) y/o 1233zd(E), y un catalizador típico que contiene amina se envejece antes del tratamiento con el poliisocianato, pueden tener lugar efectos perjudiciales. Por ejemplo, los solicitantes han descubierto que dichas formulaciones pueden producir una composición espumable que tiene un incremento no deseado en el tiempo de reactividad y/o una coalescencia de la celda subsiguiente. Las espumas resultantes son de calidad inferior y/o pueden incluso colapsar durante la formación de la espuma.

Los solicitantes han descubierto que se puede obtener un importante avance en la formación y/o el desempeño de la espuma reduciendo la cantidad de catalizador basado en amina en el sistema, al punto tal, en determinadas realizaciones, de eliminar prácticamente el catalizador basado en amina y usar en cambio ciertos catalizadores basados en metal o mezclas de uno o más catalizadores basados en metal y uno o más catalizadores de amina. Si bien se ha hallado que el uso de dicho catalizador basado en metal es especialmente ventajoso en muchas formulaciones y aplicaciones, los solicitantes aprecian que se puede presentar una dificultad/desventaja en ciertas formulaciones de premezcla de espuma. Más concretamente, los solicitantes han descubierto que las formulaciones de premezcla de espuma poseen concentraciones de agua relativamente elevadas, como se define en lo sucesivo en este documento, tienden a no lograr resultados aceptables en estabilidad de almacenamiento, en la espuma final y/o en el procesamiento de espuma cuando se utilizan ciertos catalizadores de metal. Los solicitantes han hallado que este problema inesperado se puede superar con la selección cautelosa de uno o más catalizadores basados en metal, incluidos complejos y/o mezclas de uno o más catalizadores de metal y uno o más catalizadores de amina para producir resultados inesperados y muy ventajosos, como se describe más adelante en este documento.

Compendio

Se ha descubierto ahora que una fuente del problema observado por los solicitantes es la reacción/interacción indeseable de ciertos catalizadores de amina con ciertas hidrohaloolefinas, particularmente durante el almacenamiento del componente y/o durante la reacción de espumado. Si bien los solicitantes no desean estar influenciados por ninguna teoría en particular, se cree que dichas reacciones/interacciones tienen efectos perjudiciales directos e indirectos. Por ejemplo, la reacción de descomposición entre el catalizador a base de amina y el agente de soplado consume la capacidad del catalizador de amina y/o el agente de soplado y en consecuencia posee un efecto negativo sobre los tiempos de reacción y/o la calidad de la espuma. Además, la reacción de descomposición produce iones de flúor que pueden tener un efecto negativo sobre otros componentes en la composición pre-mezclada y/o espumable y/o en la espuma, incluido el tensioactivo comprendido en dichos materiales.

Como resultado de extensas pruebas, los solicitantes han podido apreciar que los efectos negativos se pueden superar con la selección cautelosa y juiciosa del sistema catalizador que se usará. Más concretamente, los solicitantes han descubierto que en determinadas realizaciones se puede obtener una ventaja sustancial por selección de un sistema catalizador que usa relativamente poco, y preferiblemente no contiene una cantidad sustancial de catalizador de amina y un porcentaje relativamente alto, y que preferiblemente consiste esencialmente en un catalizador metálico (p. ej., catalizadores inorgano-metálicos, catalizadores organo-metálicos) y/o uno o más catalizadores de carboxilato de amonio cuaternario opcionales.

Asimismo, si bien los solicitantes creen que todos los agentes de soplado de olefina halogenados exhibirán cierto nivel de los efectos perjudiciales anteriormente mencionados, los solicitantes habían descubierto en forma sorprendente e inesperada que ciertas olefinas halogenadas, particularmente monocloro-trifluoropropenos e incluso más particularmente trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)), tienden a exhibir solamente un nivel relativamente bajo del efecto perjudicial, especialmente cuando se usan en combinación con un catalizador que contiene un nivel relativamente bajo, y preferiblemente ninguna cantidad sustancial de catalizador que contiene amina.

Por lo tanto, según un aspecto de la invención, los solicitantes han descubierto que los agentes de soplado, las composiciones espumables, pre-mezclas y espumas que utilizan catalizadores metálicos (y/o los catalizadores de carboxilato opcionales), o bien solos o en combinación con un catalizador de amina, preferiblemente en una proporción menor en base al peso total del catalizador activo pueden extender la vida útil de las premezclas de poliol que contienen

hidrohaloolefinas y pueden mejorar la calidad de las espumas producidas a partir de allí. Se cree que esta ventaja está presente con hidrohaloolefinas en general, más preferiblemente pero sin limitarse a 1234ze(E) y/o 1233zd(E), e incluso más preferiblemente con 1233zd(E). Los solicitantes han hallado que se pueden producir espumas de buena calidad de acuerdo con la presente invención, incluso si la mezcla de polioles se ha envejecido durante varias semanas o meses.

- 5 Un aspecto de la invención se refiere por lo tanto a catalizadores espumantes que comprenden uno o más catalizadores de metal y opcionalmente un catalizador de amina, preferiblemente en una proporción menor, de un tipo y en una cantidad eficaz para proporcionar preferiblemente poco a nada de pérdida de reactividad y/o estructura de las celdas (es decir, semivida) con el transcurso del tiempo (preferiblemente por lo menos aproximadamente dos (2) meses) cuando se combina con agente de soplado de hidrohaloolefina, preferiblemente 1234ze(E) y/o 1233zd(E), a la vez que
10 preferiblemente se logra un perfil de reactividad similar a agentes de soplado de un sistema catalizador típico basado en amina, y a composiciones de agente de soplado, composiciones pre-mezcla, composiciones espumables y espumas que contienen o están hechas del catalizador.

- Otro aspecto de la presente invención se refiere a la selección ventajosa de un catalizador de metal para uso en relación con sistemas espumables de alto contenido de agua y/o composiciones premezcla de espuma. Tal como se utiliza la
15 expresión en este documento, la expresión alto contenido de agua se refiere a sistemas y composiciones que contienen más de aproximadamente 0,5 partes de agua (en base al peso) por cien partes de polioliol (en adelante a veces denominado "pphp" o "php") en el sistema/composición. En realizaciones preferidas, los sistemas con alto contenido de agua consisten en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0,75, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,0, e incluso más preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,5 pphp. Como entenderán los
20 expertos en la técnica, se sabe que ciertas formulaciones cuentan con ventaja si se usan niveles de agua relativamente altos y/o están presentes en el sistema, particularmente en el componente de premezcla de espuma que contiene el componente de polioliol. Si bien los solicitantes han descubierto que cierto catalizador a base de zinc en general se desempeña bien en sistemas que tienen agentes de soplado HFO y HFCO, y particularmente en sistemas que tienen un agente de soplado que comprende o que consiste esencialmente en HFCO-1233zd, varios de dichos catalizadores exhiben un deterioro importante en desempeño cuando se usan en sistemas con alto contenido de agua.
25

- Los solicitantes han descubierto que se puede obtener una ventaja importante en las propiedades de la espuma y/o el desempeño del espumado con el uso de uno o más catalizadores basados en metales resistentes a la precipitación), e incluso más preferiblemente catalizadores organometálicos resistentes a la precipitación, e incluso más preferiblemente catalizadores seleccionados entre catalizadores basados en organozinc, catalizadores basados en organobismuto y combinaciones de estos dos. Las expresiones catalizadores organometálicos, catalizadores basados en organozinc, catalizadores basados en organobismuto y similares tienen como fin hacer referencia a y abarcar en el sentido más
30 amplio tanto complejos organometálicos preformados como composiciones (incluidas combinaciones físicas, mezclas y/o mixturas) que comprenden carboxilatos de metal, preferiblemente carboxilatos de zinc y/o bismuto, y opcionalmente amidinas. Los solicitantes han descubierto que dicho catalizador o catalizadores basados en metal, y particularmente las combinaciones de uno o más catalizadores basados en zinc y catalizadores basados en bismuto, son capaces de evitar sustancialmente la precipitación o bien cuando están presentes en la formulación de polioliol mantenida a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo y/o cuando se almacenan a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo prolongado.
35

- Tal como se usa en la presente memoria, la expresión resistente a la precipitación se refiere a una ausencia sustancial de precipitación por observación visual como consecuencia de la composición de polioliol, y preferiblemente la composición de premezcla de polioliol, bajo por lo menos una, y preferiblemente ambas, condiciones de prueba de alta temperatura y baja temperatura definidas en este documento. Un material resistente a la precipitación satisface las condiciones de alta temperatura si, después de mantenerse en un recipiente de reacción a presión a aproximadamente 54°C durante 7 días, no produce ningún precipitado fácilmente visual. Un material resistente a la precipitación satisface las condiciones de
40 baja temperatura si, después de mantenerse a aproximadamente temperatura ambiente durante un periodo de por lo menos un mes, más preferiblemente aproximadamente dos meses e incluso más preferiblemente un periodo de aproximadamente tres meses, no produce ningún precipitado fácilmente visual. Asimismo, los solicitantes han descubierto que la designación del fabricante de un catalizador basado en metal como soluble en agua no es un indicador de la capacidad de los catalizadores metálicos, y preferiblemente un catalizador basado en zinc o un catalizador de metal basado en bismuto, de ser un catalizador de metal resistente a la precipitación de acuerdo con la presente invención. Los solicitantes han descubierto que se pueden lograr resultados inesperados pero excepcionales cuando el catalizador metálico resistente a precipitación, y preferiblemente el catalizador basado en zinc resistente a precipitación, los catalizadores de metal basados en bismuto y combinaciones de estos, de acuerdo con la presente invención, se usan en composiciones de pre-mezcla/sistemas con alto contenido de agua, e incluso más preferiblemente
50 composiciones de pre-mezcla/sistemas de alto contenido de agua que tienen por lo menos aproximadamente 1 pphp de agua.
55

El catalizador de metal preferido para uso como el catalizador de metal resistente a precipitación de la presente invención incluye un catalizador basado en zinc (preferiblemente zinc (II)), catalizador de metal basado en bismuto y preferiblemente una combinación de estos, que comprende complejos y/o composiciones del metal en la forma de un carboxilato, opcionalmente con amidinas sustituidas, opcionalmente con amidinas sustituidas. En realizaciones alternativas, el catalizador resistente a la precipitación de la presente descripción comprende: (a) un metal seleccionado del grupo que consiste en zinc, litio, sodio, magnesio, bario, potasio, calcio, bismuto, cadmio, aluminio, zirconio, estaño o hafnio, titanio, lantano, vanadio, niobio, tantalio, telurio, molibdeno, tungsteno, cesio, preferiblemente zinc y/o bismuto; (b) en un complejo y/o composición con un compuesto amidina; y (c) en un complejo y/o composición con carboxilato alifático, aromático o polimérico, preferiblemente con un peso equivalente de aproximadamente 45 a aproximadamente 465.

Si bien se contempla que el contenido de metal (en una base elemental) del catalizador metálico resistente a precipitación puede variar ampliamente, se prefiere en ciertas realizaciones que el catalizador comprenda entre aproximadamente 5% y aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente entre aproximadamente 5% y aproximadamente 15% en peso, de metal e incluso más preferiblemente zinc y/o bismuto. Entre los compuestos de amidina preferidos para determinadas realizaciones se encuentran aquellos que contienen grupos amidina catalíticos, particularmente aquellos que tienen un anillo heterocíclico (en donde el enlace es preferiblemente -N=C-N-), por ejemplo un anillo imidazolina, imidazol, tetrahidropirimidina, dihidropirimidina o pirimidina. Alternativamente, se pueden emplear amidinas y guanidinas acíclicas. Un complejo/composición catalizador preferido comprende zinc (II), un metil, etil o propil hexanoato, y un imidazol (preferiblemente un alquilimidazol inferior tal como metilimidazol. Un catalizador preferido comprende $\text{Zn}(\text{1-metilimidazol})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$, junto con, di-etilenglicol, preferiblemente como disolvente para el catalizador, y una forma preferida de dicho catalizador preferido se comercializa con la designación comercial K-Kat XK-614 por King Industries de Norwalk, Connecticut. Una forma preferida de dicho catalizador basado en bismuto es un catalizador tal en una disolución que comprende entre aproximadamente 25% y aproximadamente 50% de carboxilato de metal, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 35% y aproximadamente 40% carboxilato de metal, en donde el porcentaje del metal es entre aproximadamente 5% y aproximadamente 20%, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 10% y aproximadamente 15%. Dicho catalizador preferido tiene una gravedad específica a 25C (g/ml) de 1,12. Los catalizadores resistentes a la precipitación preferidos de la presente invención en general se pueden preparar de acuerdo con la descripción de la patente US 7.485.729. Otro catalizador preferido de acuerdo con la presente invención comprende un carboxilato de bismuto, preferiblemente un carboxilato de bismuto quelado, y es preferiblemente un catalizador resistente a precipitación. Una forma preferida de dicho catalizador basado en bismuto en una disolución comprende entre aproximadamente 25% y aproximadamente 50% de carboxilato de metal, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 35% y aproximadamente 40% de carboxilato de metal, en donde el porcentaje de metal es aproximadamente 5% a aproximadamente 20%, e incluso más preferiblemente aproximadamente 10% a aproximadamente 15%. Dicho catalizador preferido tiene una gravedad específica a 25C (g/ml) de 1,12 y se comercializa con la marca comercial K-Kat XC-227 por King Industries de Norwalk, Connecticut.

En determinadas realizaciones muy preferidas, el catalizador utilizado de acuerdo con la presente invención comprende un catalizador metálico basado en zinc y un catalizador metálico basado en bismuto. Si bien se contempla que se pueden emplear muchas de dichas combinaciones de acuerdo con la presente invención, en general se prefiere que la relación en peso del catalizador metálico basado en zinc al catalizador metálico basado en bismuto sea entre 4:1 y aproximadamente 1:1, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 2:1, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 3,5:1.

Determinados catalizadores preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen los números de catalizadores 9, 12, 15, 21, 24 y 27 en la tabla 2 de la patente de EE. UU 7.485.729. Una copia de MSDS para el catalizador comercializado con la designación comercial K-Kat XK-614 se adjunta como Anexo A la solicitud provisional anteriormente mencionada y se incorpora a ese documento por referencia, y una copia de la Hoja de Datos Preliminar para este catalizador se adjunta como Anexo B al documento provisional antes mencionado, y se incorpora allí por referencia.

De acuerdo con un aspecto, la presente invención se refiere a espumas de poliuretano y poliisocianurato rígidas y semi-rígidas y a métodos para su preparación, en donde las espumas se caracterizan por una estructura de celda uniforme y poco o ningún colapso de la espuma. Las espumas preferiblemente se producen con un poliisocianato orgánico y una composición premezcla de polioliol que comprende una combinación de un agente de soplado que es preferiblemente una hidrohaloolefina, un polioliol, un tensioactivo de silicona y un catalizador, en donde el catalizador comprende uno o más catalizadores no de amina, preferiblemente un compuesto inorgánico u organo-metálico y/o un catalizador de carboxilato, preferiblemente un catalizador de carboxilato de amonio cuaternario, y también puede incluir uno o más catalizadores de amina, preferiblemente en una proporción menor en base a todos los catalizadores en el sistema. Si bien se contempla que la cantidad de catalizador basado en metal y catalizador basado en amina puede variar de acuerdo con los aspectos amplios de la presente invención, en determinadas realizaciones se prefiere que la relación en peso de catalizador basado en amina a catalizador basado en metal, e incluso más preferiblemente catalizador metálico basado en zinc o bismuto o combinaciones de catalizadores basados en estos dos metales, sea entre aproximadamente 1:1 y

aproximadamente 1:4 y más preferiblemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:3, e incluso más preferiblemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:1.5.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de los resultados de acuerdo con la descripción en la Tabla B.

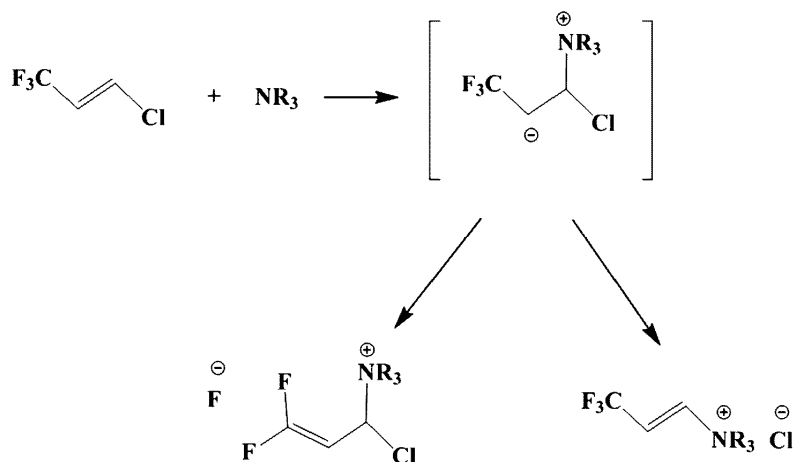
- 5 La Figura 2 es una representación gráfica de los resultados de las pruebas con respecto a las tasas de reacción descritas en la memoria

La Figura 3 es una representación gráfica de los resultados de acuerdo con la descripción en el Ejemplo 1A

La Figura 4 es una representación gráfica de los resultados de acuerdo con la descripción en el Ejemplo 3B.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 10 Si bien los solicitantes no desean estar influenciados por ninguna teoría de operación en particular, se cree que los efectos perjudiciales observados por los solicitantes pueden ocurrir como resultado de la reacción entre el agente de soplado de hidrohalelefina y los catalizadores de amina, en donde un ejemplo de dicho esquema de reacción posible se ilustra a continuación:



- 15 Se cree que este esquema de reacción o esquemas de reacción similares producen un ion de halógeno, tal como un ion de flúor o un ion de cloro, que conduce a una reducción en la reactividad del agente de soplado. Asimismo, los solicitantes creen que los efectos perjudiciales pueden también ser causados, o bien solos o sumados a las causas anteriores, por el ion de halógeno, tal como fluoruro, producido por la reacción antes mencionada que a su vez reacciona con el tensioactivo de silicona presente en dichos agentes de soplado y sistemas relacionados para producir un tensioactivo de peso molecular promedio inferior, que luego es menos eficaz que el originalmente destinado. Se cree que este deterioro/degradación del tensioactivo tiende a reducir la integridad de la pared de la celda y en consecuencia tiende a producir una espuma que está sujeta a niveles de colapso de la celda más altos que los deseados.

- 25 La invención en otro aspecto da a conocer una composición de premezcla de poliol con alto contenido de agua que comprende una combinación de un agente de soplado, uno o más polioles, uno o más tensioactivos de silicona y un catalizador que comprende un catalizador metálico resistente a la precipitación, más preferiblemente un catalizador basado en zinc resistente a la precipitación, un catalizador basado en bismuto resistente a la precipitación e incluso más preferiblemente una combinación de catalizador basado en zinc resistente a la precipitación, incluidos particular y preferiblemente los catalizadores de carboxilato basados en zinc y en bismuto anteriormente descritos. En determinadas realizaciones alternativas, el catalizador que comprende los componentes (a) - (c) anteriormente mencionados
- 30 (preferiblemente formados como se indica en la patente estadounidense 7.485.729), en donde el agente de soplado comprende una o más hidrohalelefina, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, hidroclorofluorocarburo, hidrofluorocarburo, hidrocarburo halogenado, éter, éster, alcohol, aldehído, cetona, ácido orgánico, material generador de gas, agua o sus combinaciones. Un catalizador preferido comprende un catalizador de amina y un catalizador de metal resistente a la precipitación comprende una combinación de un catalizador de carboxilato basado en zinc, como el catalizador comercializado con la designación comercial K-Kat XK-614 por King Industries de Norwalk, Connecticut, y un catalizador de carboxilato de metal basado en bismuto, tal como el catalizador comercializado con la designación comercial K-Kat XC-227 por King Industries de Norwalk, Connecticut. La invención da

a conocer una composición de premezcla de polioliol que comprende una combinación de un agente de soplado, uno o más polioles, uno o más tensioactivos de silicona y un catalizador en donde dicho catalizador comprende en proporción mayor, e incluso más preferiblemente consiste esencialmente en un catalizador no de amina, como un compuesto inorgano- u organo-metálico o un material de carboxilato de amonio cuaternario. En determinadas realizaciones, el catalizador no de amina se puede usar o bien solo o en combinación con catalizadores de amina, en donde el agente de soplado comprende una o más hidrohaloolefinas, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, hidroclorofluorocarburo, hidrofluorocarburo, hidrocarburo halogenado, éter, éster, alcohol, aldehído, cetona, ácido orgánico, material generador de gas, agua o sus combinaciones.

La invención también da a conocer un método para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende someter a reacción un poliisocianato orgánico con una composición premezcla de polioliol.

Agente de soplado de hidrohaloolefina

El componente del agente de soplado comprende una hidrohaloolefina que comprende por lo menos uno o una combinación de 1234ze(E) y/o 1233zd(E), y sus mezclas de isómeros, y opcionalmente un hidrocarburo, fluorocarburo, clorocarburo, fluoroclorocarburo, hidrocarburo halogenado, éter, éter fluorado, éster, alcohol, aldehído, cetona, ácido orgánico, material generador de gas, agua o sus combinaciones.

La hidrohaloolefina se selecciona del grupo que consiste en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)) trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)) o sus combinaciones.

Las hidrohaloolefinas preferidas tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) de no más de 150, más preferiblemente no más de 100 e incluso más preferiblemente no más de 75. Tal como se emplea en la presente memoria, el "GWP" se mide en relación a aquel de un dióxido de carbono y en un horizonte de tiempo de 100 años, según lo definido en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project". Las hidrohaloolefinas preferidas también preferiblemente tienen un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP) de no más de 0,05, más preferiblemente no más de 0,02 e incluso más preferiblemente aproximadamente cero. Tal como se emplea en la presente invención, el "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

Agentes de co-soplado

Los agentes de co-soplado preferidos incluyen de manera no exclusiva agua, ácidos orgánicos que producen CO₂ y/o CO, hidrocarburos; éteres, éteres halogenados; ésteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, pentafluorobutano; pentafluoropropano; hexafluoropropano; heptafluoropropano; trans-1,2 dicloroetileno; metilo, formiato de metilo; 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (124); 1,1-dicloro-1-fluoroetano (141b); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (134); 1-cloro 1,1-difluoroetano (142b); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (365mfc); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (227ea); triclorofluorometano (11); diclorodifluorometano (12); diclorofluorometano (22); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (236fa); 1,1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (227ea), difluorometano (32); 1,1-difluoroetano (152a); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa); butano; isobutano; pentano normal; isopentano; ciclopentano, o sus combinaciones. En determinadas realizaciones, el agente(s) de co-soplado incluye uno o una combinación de agua y/o pentano normal, isopentano o ciclopentano, que se puede proveer con uno o una combinación de los agentes de soplado de hidrohaloolefina como se analiza en este documento. El componente de agente de soplado está preferiblemente presente en la composición de premezcla de polioliol en una cantidad entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 30 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 3 % en peso y aproximadamente 25 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 25 % en peso, en peso de la composición premezcla de polioliol. Cuando están presentes tanto una hidrohaloolefina y un agente de soplado opcional, el componente de hidrohaloolefina está preferiblemente presente en el componente de agente de soplado en una cantidad entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 90 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 7 % en peso y aproximadamente 80 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 % en peso y aproximadamente 70 % en peso, en peso de los componentes de agente de soplado; y el agente de soplado opcional está preferiblemente presente en el componente de agente de soplado en una cantidad comprendida entre aproximadamente 95 % en peso y aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 93 % en peso y aproximadamente 20 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 90 % en peso y aproximadamente 30 % en peso, en peso de los componentes del agente de soplado.

Componente de polioliol

El componente de polioliol, que incluye mezclas de polioles, puede ser cualquier polioliol o mezcla de polioles que reaccione en un modo conocido con un isocianato en la preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato. Los polioles útiles comprenden uno o más de polioliol que contiene sacarosa; fenol, un polioliol que contiene fenol formaldehído; un polioliol

que contiene glucosa; un poliol que contiene sorbitol; un poliol que contiene metilglucósido; un poliéster poliol aromático; glicerol; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; copolímeros de injerto de poliéterpolioles con un polímero de vinilo; un copolímero de un poliéter poliol con una poliurea; uno o más de (a) condensados con uno o más de (b), en donde (a) se selecciona entre glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilpropano, etilen diamina, pentaeritritol, aceite de soja, lecitina, aceite de pino, aceite de palma y aceite de ricino; y (b) se selecciona entre óxido de etileno, óxido de propileno, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno; y sus combinaciones. El componente de poliol está usualmente presente en la composición de premezcla de poliol en una cantidad comprendida entre aproximadamente 60 % en peso y aproximadamente 95 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 65 % en peso y aproximadamente 95 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 70 % en peso y aproximadamente 90 % en peso, en peso de la composición de premezcla de poliol.

Tensioactivo

La composición de premezcla de poliol preferiblemente también contiene un tensioactivo de silicona. El tensioactivo de silicona preferiblemente se utiliza para formar una espuma a partir de la mezcla, además de controlar el tamaño de las burbujas de la espuma como para obtener una espuma con la estructura de celda deseada. Preferiblemente, se desea una espuma con pequeñas burbujas o celdas allí de tamaño uniforme puesto que posee las propiedades físicas más deseables tales como fuerza de compresión y conductividad térmica. Además, es crítico tener una espuma con celdas estables que no colapsen antes o durante la formación de la espuma.

Los tensioactivos de silicona para uso en la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato están disponibles con un número de nombres comerciales conocidos en la técnica. Se descubrió que dichos materiales son aplicables en una amplia gama de formulaciones que permiten la formación de celdas uniformes y atrapamiento máximo de gas para lograr estructuras de espuma de muy baja densidad. El tensioactivo de silicona preferido comprende un copolímero de bloque de polisiloxano polioxilalquileño. Algunos tensioactivos de silicona representativos útiles para la presente invención son L-5130, L-5180, L-5340, L-5440, L-6100, L-6900, L-6980 y L-6988 de Momentive; Air Products DC-193, DC-197, DC-5582 y DC-5598; y B-8404, B-8407, B-8409 y B-8462 de Evonik Industries AG de Essen, Alemania. Otros se describen en las patentes de EE. UU. 2.834.748; 2.917.480; 2.846.458 y 4.147.847. El componente de tensioactivo de silicona está usualmente presente en la composición de premezcla de poliol en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 5,0 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 1,0 % en peso y aproximadamente 4,0 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 1,5 % en peso y aproximadamente 3,0 % en peso, en peso de la composición de premezcla de poliol.

La composición de premezcla de poliol puede opcionalmente contener un tensioactivo no de silicona, tal como un tensioactivo no iónico, no de silicona. Este puede incluir alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino, ésteres de ácido ricinoleico, aceite rojo turco, aceite de cacahuete, parafinas y alcoholes grasos. Un tensioactivo no iónico no de silicona preferido es LK-443 que está comercialmente disponible de Air Products Corporation. Cuando se usa un tensioactivo no iónico, no de silicona, está usualmente presente en la composición de premezcla de poliol en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,25 % en peso y aproximadamente 3,0 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 2,5 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,75 % en peso y aproximadamente 2,0 % en peso, en peso de la composición de premezcla de poliol.

Sistema catalizador

Los solicitantes han descubierto que es difícil identificar catalizadores de amina que generen niveles relativamente bajos de iones de halógeno, como fluoruro y cloruro, cuando están en contacto con hidrohaloolefinas y a la vez posean características de actividad suficientes para ser aceptables para uso en la producción de espumas cuando se usan solos. En otros términos, los solicitantes han descubierto que se puede identificar un gran número de catalizadores de amina que son relativamente estables en presencia de hidrohaloolefinas, pero que dichos catalizadores en general no son suficientemente activos para proveer la reactividad de espuma necesaria. Por otra parte, los solicitantes han descubierto que se puede identificar un número relativamente grande de catalizadores de amina que son suficientemente activos para producir reactividad de espuma aceptable, pero que dichos catalizadores en general no son lo suficientemente estables para uso en combinación con las hidrohaloolefinas, según lo medido por la generación de fluoruro.

Los solicitantes han ensayado un gran número de catalizadores de amina para determinar la interacción física y/o química con determinadas hidrohaloolefinas, y para identificar y evaluar la estabilidad de las mismas. Algunos de los catalizadores ensayados se identifican en la Tabla A que sigue:

Tabla A

Nombre comercial	Nombre químico	Fórmula	PM	% Amina en catalizador *
Curithane® 52	Metil(n-metil amino acetato b-sódico nonil fenol) 2-	 $\bullet \text{ Na}$	343	50
		$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N O}_3 \cdot \text{Na}$		
Dabco® TMR-30	Tris-2,4,6-(dimetilamonometil) fenol	 $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	265	90
	Bis(dimetilaminometil)fenol	 $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$	151	15
Dabco® DEOA-LF Reticulante	Dietanol amina		105	85
	Agua			15
Agente de curado Ethacure® 100 (DETA)	Dietiltoluenodiamina	 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$	178	100
Ethacure® 300 Curative	1,3-bencenodiamina 4-metil-2,6-bis (metiltio)	 $\text{D1} - \text{NH}_2$ $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$	214	NS
	1,3-bencenodiamina 2-metil-4,6-bis (metiltio)			NS
1-metilimidazol	1-Metilimidazol	 $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	82	100

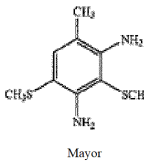
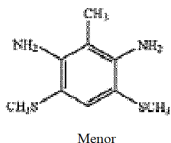
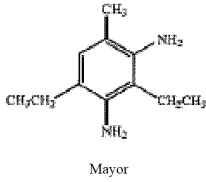
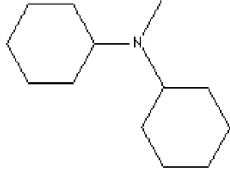
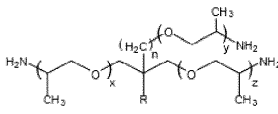
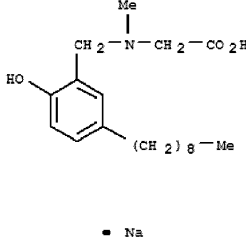
Nombre comercial	Nombre químico	Fórmula	PM	% Amina en catalizador *
Jeffcat® ZR 70	Dimetilaminoetoxietanol		133	99
		(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH C ₆ H ₁₅ NO ₂		
	Etilenglicol			1
Jeffamina® D 230	Polioxpropilendiamina	JEFFAMINA® D-230 x ~ 2,5	230	100
jeffamina® T 5000	Glicerol triamina poli(oxipropileno)	JEFFAMINA® T-5000 R H n 0 Moles PO (x+y+z) 85	5000	100
Polycat® 5	Pentametildietilenotriamina		173	NS
		C ₉ H ₂₃ N ₃		
Polycat® 12	N-Metildiciclohexil-amina		195	NS
		(C ₆ H ₁₁) ₂ NCH ₃		
Dabco® H-1010	Sal de amina no identificada en agua (50%)			24

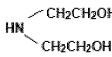
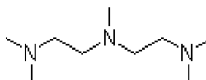
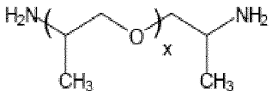
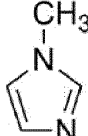
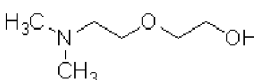
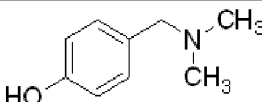
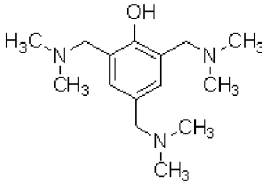
* - % en peso de la molécula indicada en el catalizador total, en donde el resto es un vehículo tal como agua, glicol y similares.

Los solicitantes ensayaron la compatibilidad del catalizador con el agente de soplado gaseoso y/o líquido mediante el uso de un recipiente de reacción a presión. Se añaden tres gramos de catalizador a un recipiente tarado y se sella. Después de sellar, se añaden 3 gramos del agente de soplado, como 1234ze(E), a través de un puerto de gas al recipiente. Los contenidos se mezclan y se registra el peso final. La presión de vapor se toma de la disolución inicial y se toma una fotografía para documentar el color y la consistencia de la disolución y el catalizador. El tubo luego se dispone en un horno a 54°C durante 24 horas. Dos veces durante las 24 horas, la presión de vapor de la disolución se mide a temperatura elevada. La disolución se retira del horno y se deja enfriar. Se mide la presión de vapor y se toma una fotografía de la disolución. La presión se libera del recipiente de reacción a presión. El resto de la disolución se disuelve en agua desionizada hasta un volumen final de 100 ml. La concentración de fluoruro y cloruro se determina por cromatografía iónica.

Los solicitantes midieron la generación de fluoruro cuando cada catalizador se expone a 1234ze(E) durante 24 horas a 54 °C. Los resultados se indican en la Tabla B que sigue:

Tabla B

ID del catalizador	Identificación química	Estructura	pka	F después de 24 horas	ppm
Ethacure® Curative 300	1,3,benzenediamina 4-metil-2,6-bis (metiltio)		11	3	
	1,3-benzenodiamina 2-metil-4,6-bis (metiltio)			2	
Agente de curado Ethacure® (DETDA) 100	Dietiltoluenodiamina		11-10	11	
				7	
Polycat® 12	N-Metildiciclohexil-amina		10	20	
				18	
Jeffamina ® 'T 5000	Glicerol triamina poli(oxipropileno)		-	263	
				166	
Curithane® 52	Metil(n-metil amino acetato b-sódico nonil fenol) 2-		10-11	468	
				448	
Dabco® H-1010	Sal de amina en disolvente 24% amina restante agua			634	
				663	

ID del catalizador	Identificación química	Estructura	pKa	F después de 24 horas ppm
Reticulante Dabco® DEOA-LF	Dietanol amina		8,9	1378
				1367
Polycat® 5	Pentametildietilentriamina		9,1	2942
			8,0	3078
			2,4	
Jeffamina® D 230	polioxpropilendiamina		9,5	3751
				3714
1-metilimidazol	1-Metilimidazol		7,4	4372
				4407
Jeffcat® ZR 70	Dimetilamino etilenglicol etoxietanil		9,1	6015
				6025
Dabco® TMR-30	Tris-2,4,6-(dimetilamino-metil)-fenol		5,8	6790
	Bis(dimetilaminometil)-fenol			7577

Los solicitantes ilustraron los resultados de esta experimentación, como se ilustra en la Figura 1.

Los solicitantes también ensayaron la compatibilidad del catalizador con el agente de soplado gaseoso de un recipiente de reacción a presión como se describió anteriormente, que contenía una disolución 50/50 de agente de soplado, como 1234ze(E), y catalizador. El tubo se dispone luego en un horno a 54°C durante un período prolongado de tiempo y se determina la concentración de fluoruro por cromatografía iónica después de aumentar los períodos de tiempo de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados, que se ilustran en la Figura 2 de este documento, exponen catalizadores de amina terciaria a diferentes velocidades con los agentes de soplado de hidrohalelefina, en donde la velocidad se correlaciona inversamente con el grado de amontonamiento estérico alrededor de la amina nitrógeno.

En base a los resultados experimentales anteriormente mencionados, los solicitantes han descubierto que la estabilidad de un catalizador de amina particular se relaciona parcialmente con el impedimento estérico del grupo amina y también con el pKa de la amina. En particular, los solicitantes han descubierto que es altamente conveniente seleccionar un catalizador de amina, si se va a utilizar dicho catalizador, que tenga un pKa de no menos de aproximadamente 10.

Los solicitantes también analizaron la relación entre la generación de iones de fluoruro y la presión de vapor de la disolución que contenía el agente de soplado y el catalizador después del tiempo. Estos resultados también se indican en la Tabla C que sigue:

Tabla C

ID del catalizador	F- ppm después de 24 horas	Presión de vapor @ RT, psig		
		Inicial	24 horas	Delta
Ethacure® 300 Curative	3	52	53	+1
Ethacure® 300 Curative	2	46	41	-5
Agente de curado Ethacure® 100 (DETDA)	11	38	44	+6
Agente de curado Ethacure® 100 (DETDA)	7	48	49	+1
Polycat® 12	20	62	63	+1
Polycat® 12	18	62	64	+2
Jeffamine® T 5000	263	53	52	-1
Jeffamina® T 5000	166	58	55	-3
Curithane® 52	468	72	66	-6
Curithane® 52	448	66	60	-6
Dabco® H-1010	634	62	69	+7
Dabco® H-1010	663	62	69	+7
Reticulante Dabco® DEOA-LF	1378	73	66	-7
Reticulante Dabco® DEOA-LF	1367	74	66	-8
Polycat® 5	2942	29	22	-7
Polycat® 5	3078	33	36	+3
Jeffamina® D 230	3751	43	57	+14
Jeffamina® D 230	3714	45	60	+15
1-metilimidazol	4372	38	17	-21
1-metilimidazol	4407	37	15	-22
Jeffcat® ZR 70	6015	42	24	-18
Jeffcat® ZR 70	6025	40	24	-16
Dabco® TMR-30	6790	43	12	-21
Dabco® TMR-30	7577	48	9	-39

En función de los resultados obtenidos como se indica en la Tabla C, los solicitantes han descubierto que hay una fuerte correlación entre la reducción de la presión de vapor (un indicio de una reducción en la eficacia de soplado) y el aumento en la generación de disoluciones de prueba F- en el catalizador / agente de soplado de hidrohálgeno (como 1234ze(E)) a temperatura ambiente. A una concentración de fluoruro de > 4000 ppm hay una pérdida consistente en la presión de vapor. No obstante, los solicitantes han hallado resultados sorprendentes e inesperados con respecto a la interrelación entre el catalizador Jeffamina D 230 y 1234ze(E), y en particular que esta combinación realmente resulta en un aumento en la presión de vapor con el paso del tiempo incluso aunque los niveles de generación de fluoruro sean significativos y prácticamente en un nivel de aproximadamente 4000 ppm.

En función de las pruebas efectuadas por los solicitantes, se descubrió que los siguientes catalizadores tienen la generación de fluoruro relativa que se indica a continuación en presencia de 1234ze(E).

Tabla 1 - 1234ze(E)

CATALIZADOR NO.	CATALIZADOR	PPM, F-
1	diazabicyclo undecano	226,944
2	Diazabicyclooctano (trietilendiamina)	99,000
3	Tris-2,4,6-(dimetilamino-metil)-fenol/Bis(dimetilaminometil)-fenol	7184
4	Dimetilaminoetoxietanol/etilenglicol	6020
5	1-metilimidazol	4390
6	polioxipropilendiamina	3732
7	Pentametildietileno-triamina	3242
8	Dietilciclohexilo	1970
9	dietanolamina	1372
10	N-metildiciclohexil-amina	480
11	Metil(n-metilamino acetato b-sódico nonilfenol) 2-	458
12	Glicerol poli(oxipropileno) triamina	216
13	Diisopropiletilamina	67
14	Dietiltoluenoiamina	10
15	1,3,bencenodiamina 4-metil-2,6-bis(metiltilio)/1,3-bencenoediamina 2-metil-4,6-bis (metiltilio)	3

Además de lo anterior, los solicitantes han ensayado la reactividad de varios de los catalizadores anteriormente mencionados, según lo medido por tiempo de gelificación en segundos en una formulación de espuma de panel típica con el agente de soplado que consistió en 1234ze(E). Los resultados se exponen en las Tablas 2A y 2B que se muestran a continuación:

TABLA 2A

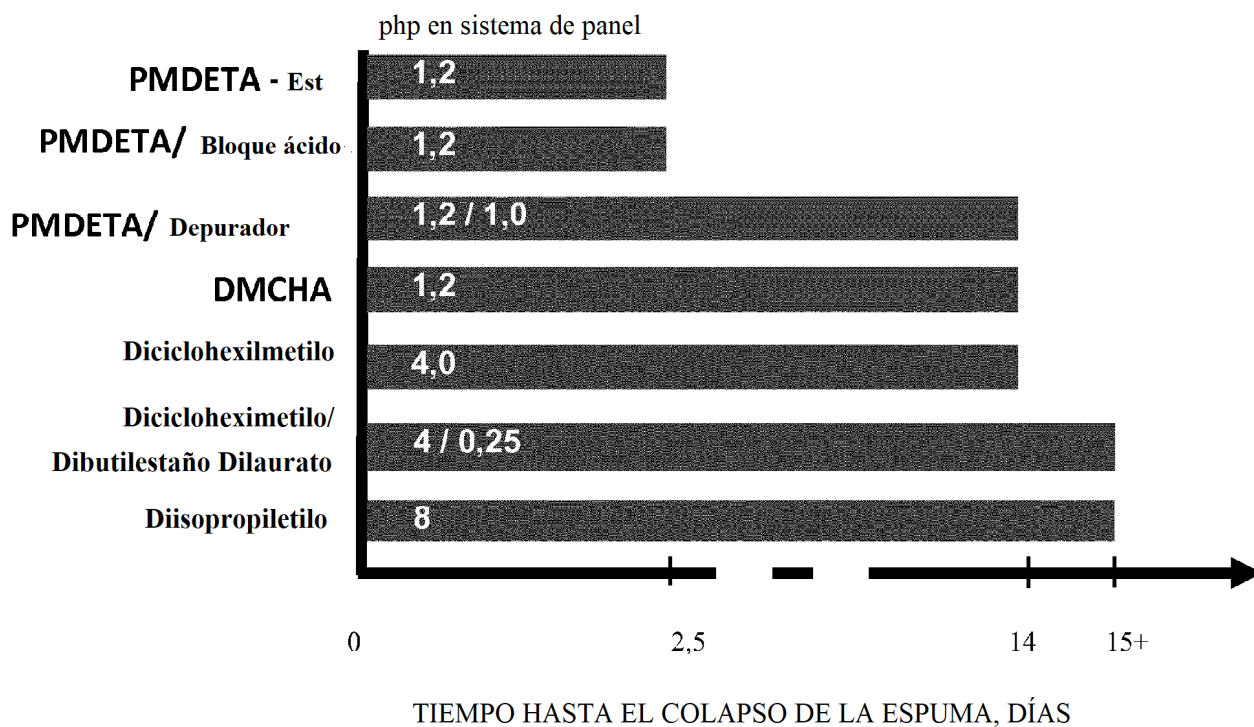


Tabla 2B

TIEMPOS DE GELIFICACIÓN, SEG				
CATALIZADORES (DEL CUADRO ANTERIOR)	INICIAL	2.5 DÍAS	14 DÍAS	CAMBIO %
PMDETA –Est	78	-	-	-
PMDETA/ Bloque ácido	270	-	-	-
PMDETA/ Depurador	75	88	-	+17
DMCHA	140	145	-	+3.5
CATALIZADORES (DEL CUADRO ANTERIOR)	INICIAL	2.5 DÍAS	14 DÍAS	CAMBIO %
Diciclohexilmetilo	225	280	290	+29
Diciclohexilmetilo/ Dibutilestaño Dilaurato	55	65	72	+31
Diisopropiletilo	310	370	375	21

- En base a las pruebas realizadas por los solicitantes, los solicitantes han descubierto que para los agentes de soplado que comprenden, y que preferiblemente consisten esencialmente en 1234ze(E), los catalizadores numerados 1 - 9 en la Tabla 1 anterior en general se prefieren debido a los problemas de estabilidad, como se indica con el alto nivel de concentración de fluoruro. Por otra parte, los solicitantes han descubierto que los catalizadores enumerados 12 - 15, mientras demuestran un alto nivel de estabilidad, en general no se prefieren debido a que se cree que no tienen actividad suficiente para producir reactividad de la espuma aceptable. Inesperada y sorprendentemente, los solicitantes han descubierto que los catalizadores numerados 10 y 11, a saber, n-metildiciclohexil-amina y metil(n-metilamino acetato b-sódico nonilfenol) 2- se prefieren de acuerdo con la invención debido a que exhiben una combinación altamente deseable pero difícil de lograr de estabilidad y actividad cuando se usan en combinación con hidrohaloolefinas.
- Los solicitantes también han descubierto sorprendente e inesperadamente que entre las hidrohaloolefinas, 1233zd(E) es sustancialmente menos reactiva con catalizadores de amina que otras hidrohaloolefinas, y en particular propenos hidrohalogenados. Más concretamente, los solicitantes han descubierto como resultado de los ensayos que los siguientes catalizadores tienen la generación de fluoruro relativa indicada a continuación en presencia de 1233zd(E) como se indica en la Tabla 3 siguiente.
- Tabla 3 - 1233zd(E)

CATALIZADOR NÚM./Marca	CATALIZADOR	PPM, F-
1 Polycat DBU	DBU	26.994 (estimado)
2. Dabco 33LV	Diazabicyclooctano (trietilendiamina)	9900 (estimado)
2A Jeffamina D 230	Polioxipropilendiamina (Jeffamina D 230)	2157
3 Dabco TMR-30	Tris-2,4,6-(dimetilamino-metil)- fenol/Bis(dimetilaminometil)-fenol	1521
4 Jeffcat ZR 70	Dimetilaminoetoxietanol/etilenglicol	1753
Toyocat RX5	Bis(dimetilaminoetil) éter (Toyocat RX5)	1002
Polycat 9	Bis(dimetilaminopropil)-n (Polycat 9)	754
Polycat 30	Amina terciaria (10-30%), catalizador de gelificación (30 - 60%) amina grasa (10 -30%)	548
5 Lupragen 1-metil imidazol	1-metilimidazol	221
6	polioxipropilendiamina	1919
7 Polycat 5	Pentametildietilen- triamina	429
Polycat 41	Dimetilaminopropilhexahidrotriazina, N,N',N''	392
8	Dietilciclohexilo	NT
9 Dabco DEOA-LF	dietanolamina	343

ES 2 746 532 T3

CATALIZADOR NÚM./Marca	CATALIZADOR	PPM, F-
Lupragen 1-metilimidazol	1-metilimidazol	221
Dabco H1010	mezcla 50/50 agua + sal de amina	171
Toyocat DM70	70% 1,2 dimetilimidazol, 30% etilenglicol	170
Toyocat TRX	Catalizador trimerizado	129
N-Metilmorfolina	N-metilmorfolina	102
DIPEA	Diisopropiletilamina	67
10 Polycat 12	n-metildiciclohexil-amina	15
11 Curithane 52	Metil(n-metilamino acetato b-sódico nonilfenol) 2-	190
12 Jeffamina T5000	Glicerol poli(oxipropilen) triamina	49
K-Kat x614 Zinc	Complejo catalizador de zinc	36
Jeffcat DMDEE	2,2-dimorfolinaodietiléter	24
Polycat 12	N-metildiciclohexil-amina	15 - 22
Firstcure N,N-Dimetilparatoluidina	N,N-dimetilparatoluidina	20
Ethacure 300 Curative	3,5-dimetiltio-2, 4-toluenodiamina	9 - 16
Tyzor TE Titanio	Complejo de titanio	10
Dabco MB20	Catalizador de carboxilato de bismuto	6
Borchi Oxycoat 1101	Catalizador de hierro	2
PUCAT 25	Bismuto 2-etilhexanoato (25%)	1
13	Diisopropiletilamina	NT
14 Agente de curado Ethacure 100	Dietiltoluenodiamina	24
15 Ethacure 300 Curative	1,3,bencenodiamina 4-metil-2,6-bis(metiltio)/1,3-bencenodiamina 2-metil-4,6-bis(metiltio)	16

NT – no ensayado

Como se puede observar a partir de los resultados expuestos anteriormente, los solicitantes han descubierto que 1233zd(E) es muchas veces más estable, según lo medido por la generación de ion de fluoruro, en presencia de

catalizadores de amina, que otras olefinas halogenadas, y particularmente los propenos tetra-fluorados tales como 1234ze. Asimismo, incluso más inesperadamente, los solicitantes han descubierto que 1-metilimidazol exhibe un nivel excepcionalmente alto de estabilidad a la vez que retiene un nivel relativamente alto de reactividad de espuma cuando se usa en combinación con 1233zd(E). De modo similar, los solicitantes han hallado inesperadamente que n-metildiciclohexil-amina exhibe un nivel excepcionalmente alto de estabilidad, a la vez que retiene un nivel relativamente alto de reactividad de espuma cuando se usa en combinación con 1233zd(E).

Más allá de los resultados inesperados y ventajosos anteriormente descritos con respecto a las combinaciones de olefinas halogenadas y ciertos catalizadores de amina, los solicitantes han descubierto que incluso la mejor de dichas combinaciones no es plenamente satisfactoria para muchas realizaciones, y que se puede lograr una mayor e inesperada mejora reemplazando todo o una porción sustancial del catalizador o los catalizadores de amina con uno o más catalizadores de metal, e incluso más preferiblemente dos o más catalizadores, en donde por lo menos un primer y un segundo de dichos catalizadores se basa en un metal diferente. En general, los solicitantes han descubierto que los catalizadores de metal son relativamente no reactivos con olefinas halogenadas que son adaptables para uso como agentes de soplado y por lo tanto parecen producir un sistema relativamente estable, y que con una selección juiciosa de por lo menos un primer y un segundo catalizador de metal se pueden obtener composiciones, sistemas y métodos sorprendentemente eficaces y estables.

Los solicitantes han descubierto que el uso de un sistema catalizador basado en un solo metal en muchas realizaciones no es capaz de satisfacer plenamente el perfil de reactividad deseado para la composición y/o el método espumable. Los solicitantes han descubierto que se pueden lograr resultados sorprendentes y altamente beneficiosos en ciertas realizaciones con la selección de sistemas de catalizadores que comprenden un primer catalizador de metal en donde dicho primer metal se selecciona entre catalizadores de metal que exhiben actividad relativamente alta a bajas temperaturas y un segundo catalizador de metal en donde dicho segundo metal se selecciona entre metales catalíticos que tienden a exhibir actividad relativamente alta a temperaturas superiores. El primer catalizador de metal es un catalizador basado en metal de organozinc. El segundo catalizador de metal es un catalizador basado en metal de organobismuto. En realizaciones altamente preferidas de la presente invención, el sistema catalizador comprende un primer catalizador de metal y un segundo catalizador de metal de acuerdo con los aspectos amplios y preferidos de la presente invención pero contiene menos de 50% en peso en base al peso total de catalizador, de catalizador basado en amina, y en determinadas realizaciones preferidas está sustancialmente libre de catalizador de amina.

Asimismo, los solicitantes han descubierto que los agentes de soplado y los sistemas espumables que son altamente deseables en determinadas realizaciones se pueden obtener utilizando uno o más de los catalizadores de amina preferidos de la presente invención en combinación con por lo menos uno, y preferiblemente por lo menos dos, catalizadores de metal de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente.

En determinadas realizaciones, los catalizadores no de amina son compuestos inorgano- u organo-metálicos. Los compuestos inorgano- u organo-metálicos útiles incluyen, aunque sin limitarse a ello, sales orgánicas, haluros de ácido de Lewis o similares, de cualquier metal, entre otros, metales de transición, metales post-transición (deficientes), metales térreos raros (p. ej. lantánidos), metaloides, metales alcalinos, metales alcalinos térreos, o similares. De acuerdo con ciertos aspectos amplios de la presente invención, los metales pueden incluir, aunque sin limitarse a ello, bismuto, plomo, estaño, zinc, cromo, cobalto, cobre, hierro, manganeso, magnesio, potasio, sodio, titanio, mercurio, zinc, antimonio, uranio, cadmio, torio, aluminio, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, zirconio o sus combinaciones. Los ejemplos no exclusivos de dichos catalizadores inorgano- u organo-metálicos incluyen, aunque sin limitarse a ello, nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, naftanato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sales de estaño de ácidos carboxílicos, sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos, acetato de potasio, octoato de potasio, 2-etilhexoato de potasio, sales de potasio de ácidos carboxílicos, sales de zinc de ácidos carboxílicos, 2-etilhexanoato de zinc, sales de glicina, sales de ácido carboxílico de metal alcalino, N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato de sodio (II) 2-etilhexanoato, dilaurato de dibutilestaño o sus combinaciones. En determinadas realizaciones preferidas, los catalizadores están presentes en la composición de premezcla de poliol en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 5,0 % en peso, 0,01 % en peso y aproximadamente 3,0 %, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 % en peso y aproximadamente 2,5 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,35 % en peso y aproximadamente 2,0 % en peso, en peso de la composición premezcla de poliol. Si bien estas son cantidades usuales, la cantidad del catalizador anteriormente mencionado puede variar en gran medida, y los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente la cantidad apropiada.

Asimismo, como se mencionó anteriormente, los solicitantes han descubierto que es conveniente usar ciertos catalizadores a base de metal en sistemas espumables y espumantes que tienen niveles relativamente altos de agua, y particularmente composiciones premezcla de poliol y gran contenido de agua. Más concretamente, los solicitantes han descubierto que se prefieren ciertos catalizadores basados en bismuto en dichos sistemas debido a su capacidad de retener su reactividad y evitar problemas de estabilidad en dichos sistemas con alto contenido de agua. Además, los

solicitantes han descubierto que los catalizadores basados en zinc y bismuto tienen desempeño aceptable en sistemas que tienen contenido de agua relativamente bajo pero que no todos esos catalizadores son capaces de producir los resultados más deseables en sistemas y composiciones con alto contenido de agua. Los solicitantes han descubierto que los catalizadores basados en zinc y/o los catalizadores basados en bismuto, e incluso más preferiblemente en ciertas realizaciones los catalizadores basados en amina/zinc/bismuto son capaces de desempeñarse eficazmente en sistemas y composiciones con alto contenido de agua en donde el catalizador de metal comprende uno o más catalizadores de metal resistentes a la precipitación como se define ese término en este documento. En otras realizaciones o en realizaciones adicionales, los solicitantes han descubierto que se prefiere en ciertas realizaciones que los catalizadores de metal comprendan por lo menos un primer catalizador basado en zinc, y un segundo catalizador basado en bismuto, y preferiblemente el primero y el segundo catalizadores comprenden y preferiblemente consisten en catalizadores de metal resistentes a la precipitación.

En otra realización de la invención, el catalizador no de amina es un carboxilato de amonio. Los carboxilatos de amonio cuaternario útiles incluyen, aunque sin limitarse a ello: 2-hetilexanoato de (2-hidroxipropil)trimetilamonio (TMR® comercializado por Air Products and Chemicals) y formiato de (2-hidroxipropil)trimetilamonio (TMR-2® comercializado por Air Products and Chemicals). Estos catalizadores de carboxilato de amonio cuaternario usualmente están presentes en la composición de premezcla de poliol en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,25 % en peso y aproximadamente 3,0 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 % en peso y aproximadamente 2,5 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,35 % en peso y aproximadamente 2,0 % en peso, en peso de la composición de premezcla de poliol. Si bien estas son cantidades usuales, la cantidad de catalizador puede variar ampliamente, y el experto en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad apropiada.

En otra realización, como se mencionó anteriormente, el catalizador no de amina se usa en combinación con un catalizador de amina. Dichos catalizadores de amina pueden incluir cualquier compuesto que contiene un grupo amino y que exhibe la actividad catalítica provista en este documento. Dichos compuestos pueden ser de cadena lineal o cíclicos no aromáticos o aromáticos por naturaleza. Las aminas no limitativas útiles incluyen aminas primarias, aminas secundarias o aminas terciarias. Los catalizadores de amina terciaria útiles incluyen de manera no inclusiva N,N,N',N'',N'''-pentametildietiltri-aminas, N,N-diciclohexilmetilamina; N,N-etildiisopropilamina; N,N-dimetilciclohexilamina; N,N-dimetilisopropilamina; N-metil-N-isopropilbencilamina; N-metil-N-ciclopentilbencilamina; N-isopropil-N-sec-butil-trifluoroetilamina; N,N-dietil-(α -feniletil)amina, N,N,N-tri-n-propilamina, o sus combinaciones. Los catalizadores de amina secundaria útiles incluyen de manera no exclusiva diciclohexilamina; t-butilisopropilamina; di-t-butilamina; ciclohexil-t-butilamina; di-sec-butilamina, diciclopentilamina; di-(α -trifluorometiletil)amina; di-(α -feniletil)amina; o sus combinaciones. Los catalizadores de amina primaria útiles incluyen, de manera no exclusiva: trifenilmetilamina y 1,1-dietil-n-propilamina.

Otras aminas útiles incluyen morfollinas, imidazoles, compuestos que contienen éter, y similares. Estos incluyen:

dimorfolinodietiléter

N-etilmorfolina

N-metilmorfolina

bis(dimetilaminoetil) éter

imidazol

n-metilimidazol

1,2-dimetilimidazol

dimorfolinodimetiléter

N,N,N',N'',N'''-pentametildietiltri-aminas

N,N,N',N'',N'''-pentaetildietiltri-aminas

N,N,N',N'',N'''-pentametildipropiltri-aminas

bis(dietilaminoetil) éter

bis(dimetilaminopropil) éter.

En realizaciones en las que se provee el catalizador de amina, el catalizador puede estar provisto en cualquier cantidad para lograr la función de la presente invención sin afectar la estabilidad de la formación o el almacenamiento de espuma

de la composición, como se caracteriza en este documento. Con este fin, el catalizador de amina se puede proveer en cantidades menores o mayores que el catalizador no de amina.

La preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato que usan las composiciones descritas en este documento puede seguir cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, ver Saunders y Frisch, Volúmenes I y II Polyurethanes Chemistry and technology, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y. o Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, Nueva York, N.Y. o Klemperer y Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH. En general, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan combinando un isocianato, la composición de premezcla de polioliol y otros materiales, tales como los retardantes de llamas opcionales, colorantes u otros aditivos. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles o semi-rígidas, y pueden tener una estructura de celda cerrada, una estructura de celda abierta o una mezcla de celdas abiertas y cerradas.

Es conveniente en muchas aplicaciones proveer los componentes para las espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones pre-mezcladas. Más típicamente, la formulación de espuma se pre-mezcla en dos componentes. El isocianato y opcionalmente otras materias primas compatibles con isocianato, incluidos, aunque sin limitarse a ello, agentes de soplado y determinados tensioactivos de silicona, comprenden el primer componente, comúnmente denominado componente "A". La composición de mezcla de polioliol, incluidos tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado y otros ingredientes opcionales comprende el segundo componente, comúnmente denominado componente "B". En cualquier aplicación determinada, el componente "B" puede no contener los componentes anteriormente enumerados, por ejemplo algunas formulaciones omiten el retardante de llamas si retardar las llamas no es una propiedad requerida de la espuma. Por consiguiente, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente uniendo los componentes secundarios A y B o bien mezclando a mano para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, a máquina para formar bloques, placas, laminados, paneles para verter *in situ* y otros artículos, espumas aplicadas con spray, espumas delgadas, y similares. Opcionalmente, otros ingredientes tales como retardantes de llamas, colorantes, agentes de soplado auxiliares, agua e incluso otros polioliol se pueden añadir como una corriente a la cabeza mezcladora o al sitio de reacción. Más convenientemente, no obstante, se incorporan todos en un componente B como se describió anteriormente.

Una composición espumable adecuada para formar una espuma de poliuretano o poliisocianurato se puede formar sometiendo a reacción un poliisocianato orgánico y la composición de premezcla de polioliol anteriormente descrita. Se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico en la síntesis de espumas de poliuretano o poliisocianurato inclusive de poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Los poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos que se conocen en el campo de química de poliuretano. Estos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. 4.868.224; 3.401.190; 3.454.606; 3.277.138; 3.492.330; 3.001.973; 3.394.164; 3.124.605; y 3.201.372. Se prefieren como una clase los poliisocianatos aromáticos.

Los poliisocianatos orgánicos representativos corresponden a la fórmula:



en donde R es un radical orgánico polivalente que es o bien alifático, aralquilo, aromático o mezclas de estos, y z es un número entero que corresponde a la valencia de R y es por lo menos dos. Los ejemplos representativos de los poliisocianatos orgánicos contemplados en este documento incluyen, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos tales como 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, mezclas de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, tolueno diisocianato bruto, metileno difenil diisocianato, metileno difenil diisocianato bruto y similares; los triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetano triisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianatos; los tetraisocianatos aromáticos tales como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato, y similares; arilalquil poliisocianatos tales como xilileno diisocianato; poliisocianato alifático tal como hexametileno-1,6-diisocianato, lisina diisocianato metiléster y similares; y sus mezclas. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno polifenil isocianato, metileno difenil isocianato hidrogenado, m-fenileno diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenileno-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenileno diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato; los poliisocianatos alifáticos típicos son alquilenos diisocianatos tales como trimetileno diisocianato, tetrametileno diisocianato y hexametileno diisocianato, isoforeno diisocianato, 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato), y similares; los poliisocianatos aromáticos típicos incluyen m- y p-fenileno diisocianato, polimetileno polifenil isocianato, 2,4- y 2,6-toluenodiisocianato, dianisidina diisocianato, bitoleno isocianato, naftileno 1,4-diisocianato, bis(4-isocianatofenil)meteno, bis(2-metil-4-isocianatofenil)metano y similares. Los poliisocianatos preferidos son los polimetileno polifenil isocianatos, Particularmente, las mezclas que contienen entre aproximadamente 30 y aproximadamente 85 por ciento en peso de metilenobis(fenil isocianato) en donde el resto de la mezcla comprende los polimetileno polifenil poliisocianatos de funcionalidad mayor que 2. Estos poliisocianatos se preparan por métodos convencionales conocidos en la técnica. En la presente invención, el poliisocianato y el polioliol se emplean en cantidades que producirán una relación estequiométrica NCO/OH en un intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 5,0. En la presente invención, la relación

equivalente NCO/OH es preferiblemente aproximadamente 1,0 o más y aproximadamente 3,0 o menos, en donde el intervalo ideal es entre aproximadamente 1,1 y aproximadamente 2,5. El poliisocianato orgánico especialmente adecuado incluye polimetileno polifenil isocianato, metilenobis(fenil isocianato), tolueno diisocianatos, o sus combinaciones.

- 5 En la preparación de espumas de poliisocianurato se utilizan catalizadores de trimerización para los fines de convertir las mezclas en conjunto con el exceso del componente A en espumas de poliisocianurato-poliuretano. Los catalizadores de trimerización empleados pueden ser cualquier catalizador conocido en la técnica, incluidos, entre otros, sales de glicina, catalizadores de trimerización de amina terciaria, carboxilatos de amonio cuaternario y sales de ácido carboxílico y metal alcalino y mezclas de los diversos tipos de catalizadores. Las especies preferidas dentro de las clases son acetato de potasio, octoato de potasio y N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato de sodio.

- 10 También se pueden incorporar retardantes de llamas convencionales, preferiblemente en una cantidad de no más de aproximadamente 20 por ciento en peso de los reaccionantes. Los retardantes de llamas opcionales incluyen tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tri(2-cloroisopropil)fosfato, tricresil fosfato, tri(2,2-dicloroisopropil)fosfato, dietil N,N-bis(2-hidroxi)etil aminometilfosfonato, dimetil metilfosfonato, tri(2,3-dibromopropil)fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato y tetra-kis-(2-cloroetil)etileno difosfato, trietilfosfato, diamonio fosfato, varios compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, cloruro de polivinilo, melamina y similares. Otros ingredientes opcionales pueden incluir entre 0 y aproximadamente 7 por ciento de agua, que reacciona químicamente con el isocianato para producir dióxido de carbono. Este dióxido de carbono actúa como agente de soplado auxiliar. También se usa ácido fórmico para producir dióxido de carbono
- 15 sometiendo a reacción con el isocianato y se añade opcionalmente al componente "B".

- 20 Además de los ingredientes previamente descritos, se pueden incluir otros ingredientes tales como tintes, cargas, pigmentos y similares en la preparación de las espumas. Los agentes dispersantes y estabilizantes de celdas se pueden incorporar en las mezclas de la presente invención. Las cargas convencionales para uso en este documento incluyen, por ejemplo, silicato de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, fibras de vidrio, negro de carbono y sílice. La carga, si se utiliza, está normalmente presente en una cantidad en peso que oscila entre aproximadamente 5 partes a 100 partes por 100 partes de polioli. Un pigmento que se puede utilizar en la presente invención puede ser cualquier pigmento convencional tal como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de antimonio, verde cromo, amarillo cromo, sienas azul hierro, naranja de molibdato y pigmentos orgánicos tales como para rojos, amarillo de bencidina, rojo de toluidina, tonalizadores y ftalocianinas.

- 25 Las espumas de poliuretano o poliisocianurato producidas pueden variar en densidad entre aproximadamente 0,5 libras por pie cúbico y aproximadamente 60 libras por pie cúbico, preferiblemente entre aproximadamente 1,0 a 20,0 libras por pie cúbico, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 1,5 a 6,0 libras por pie cúbico. La densidad obtenida es una función de cuánto del agente de soplado o mezcla de agente de soplado descrito en la presente invención más la cantidad de agente de soplado auxiliar, tal como agua u otros agentes de co-soplado está presente en los componentes A y / o B, o alternativamente al momento en que se prepara la espuma. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles o semi-rígidas, y pueden tener una estructura de celda cerrada, una estructura de celda abierta o una mezcla de celdas abiertas y cerradas. Estas espumas se usan en una diversidad de aplicaciones conocidas, incluidas, entre otras, aislamiento térmico, amortiguación, flotación, embalajes, adhesivos, rellenos huecos, artesanías y decoración, y absorción de choques.

- 40 Los siguientes ejemplos no limitativos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo de referencia 1A – Espuma en spray

Se preparan dos formulaciones de espuma en spray de polioli comerciales típicas de conformidad con la Tabla E1A que sigue:

Tabla E1A

Mezcla de polioli, 50 °F (10 °C)		
Componentes	php	
Voranol® 470X	40,0	40,0
Terate® 4020	60,0	60,0
Dabco® DC193	2,0	2,0
Dabco® K-15	1,4	1,4

Mezcla de polioli, 50 °F (10 °C)		
Componentes	php	
Polycat ® 5	1,4	1,4
Dabco 33LV	0,7	1,2
Anti-llama AB80	20	1,5
Agua	2	2,0
245fa	20	-
1233zd(E)	-	20
Isocianato, 70° F (21 °C)		
Lupranate® M20S	Índice Iso = 150	

Después de ensayar para estabilidad, se obtienen los resultados expuestos en la Figura 3.

Las formulaciones se mantienen por hasta 168 horas a aproximadamente 52C de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Se forman tres espumas diferentes de cada formulación: una esencialmente tras la formulación inicial; una después de aproximadamente 62 horas de envejecimiento; y una después de 168 horas de envejecimiento. Se observa el tiempo de gelificación para cada una de las espumas así formadas, y los resultados se exponen en la Figura 3. Como se puede observar a partir del ejemplo anterior y de los datos ilustrados en la Figura 3, el tiempo de gelificación para una formulación de espuma típica, particularmente una formulación de espuma en spray, aumenta sustancialmente a medida que la composición espumable envejece si se usa una formulación de catalizador típica, especialmente en comparación con el nivel de aumento que se observa para materiales de agente de soplado saturados tales como HFC-245fa. Los expertos en la técnica apreciarán que dicho desempeño en general se considera no aceptable para muchas realizaciones comerciales.

Ejemplo 1B – Espuma en spray

Se forman dos formulaciones de espuma en spray de polioli comerciales típicas de conformidad con la Tabla E1BA que sigue:

Tabla E1BA

Mezcla de polioli, 50 ° F (10 ° C)	Muestra LW	Muestra HW
Componentes	php	php
Poliéter polioli Mannich que tiene OH# 470 (Voranol 470X)	40	40
Poliéster polioli aromático (Terate 4020)	60	60
Tensioactivo de silicona (Dabco DC193)	2,0	2,0
Octoato de potasio en disolución de dietilenglicol - 15% (Dabco K-15)	1,4	1,4
Diciclohexilmetilamina	2,0	2,0
2-etilhexanoato de zinc*	2,0	2,0
Catalizador de carboxilato de bismuto (Dabco MB-20)	0,7	0,7
TCPP (tris(2-cloroisopropil) fosfato	20	20

Mezcla de polioli, 50 ° F (10 ° C)		Muestra LW	Muestra HW
Componentes		php	php
Agua		0,5	2
1233zd(E)		20	20
Isocianato, 70° F (21 ° C)			
Polimetildiisocianato (PMDI)	Índice ISO = 150	Índice ISO = 150	
Resultados de la prueba de resistencia a la precipitación (de acuerdo con la prueba descrita en este documento)	Negativo (no se observa precipitación sustancial en la prueba a alta temperatura ni en la prueba a baja temperatura)	Positivo (se observa precipitación sustancial después de las pruebas a alta y baja temperatura)	

* - El MSDS para este material se adjunta como Anexo C.

La tabla anterior indica que si bien el catalizador basado en zinc y el catalizador basado en bismuto utilizados en este sistema no producen un precipitado en sistemas de bajo contenido de agua (Muestra LW), cuando se ensayan bajo la prueba de alta temperatura o la prueba de baja temperatura, sí se forma un precipitado en ambas pruebas cuando la composición es de otro modo idéntica excepto que el sistema es un sistema con alto contenido de agua (Muestra HW).

Para fines comparativos, el catalizador de zinc utilizado en la Muestra HW anterior se reemplaza con un catalizador que es un catalizador resistente a precipitación basado en zinc de acuerdo con la presente invención, como lo ilustra la muestra HW-PR en la Tabla E1BB que sigue:

Tabla E1BB

Mezcla de polioli, 50 ° F (10 ° C)	
Componentes	php
Poliéter polioli Mannich que tiene OH# de 470	40,0
Poliéster polioli aromático	60,0
Tensioactivo de silicona	2,0
Disolución de octoato de potasio - 15%	1,4
<i>Diciclohexilmetilamina</i>	2,0
K-Kat XK-614	2,0
Catalizador de bismuto MB-20	0,7
TCP	20
Agua	2

Mezcla de poliol, 50 ° F (10 ° C)	
Componentes	php
1233zd(E)	20
Isocianato, 70° F (21 ° C)	
Lupranate® M20S	Índice Iso = 150
Resultados de la prueba de resistencia a precipitación (de acuerdo con la prueba descrita en este documento)	Negativo/Positivo (no se observa precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura pero se observa precipitación de sal de bismuto después de tres meses de la prueba a baja temperatura)

En la formulación anterior, el K-Kat XK-614 se mezcla con la mezcla de poliol (resinas) primero y luego se añade el componente de agua, y los solicitantes han descubierto que este es el orden preferido para la adición de los componentes en el sistema.

- 5 Después del ensayo de estabilidad que usa el mismo procedimiento anteriormente descrito en el Ejemplo 1, la estabilidad mejora en gran medida en la muestra HW en la Tabla E1BB, que no exhibe un incremento del tiempo de gelificación incluso cuando la formulación se almacena antes del uso durante 168 horas a 52 °C.

Ejemplo de referencia 2 – Espuma en spray sin catalizador

- 10 Se prepara una formulación de espuma en spray con poliol comercial típica, excepto que sin catalizador presente, de conformidad con la Tabla E2A que sigue:

Tabla E2A

Mezcla de poliol, 50° F (10 °C)	
Componentes	php
Voranol® 470X	40
Terate 4020®	60
Dabco® DC193	2
Agua	2
Antiblaze® AB80	20
1233zd(E)	20
Isocianato, 70° F (21 °C)	
Lupranate® M20S	Índice ISO = 150

- 15 Después de los ensayos de estabilidad, se obtienen resultados concordantes con aquellos ilustrados en la Figura 1, indicando que 1233zd(E) es aceptable como agente de soplado para uso en combinación con compuestos de poliol comerciales habitualmente utilizados, incluidos particularmente compuestos de poliol utilizados en aplicaciones de espuma en spray comerciales típicas.

Ejemplo 3 – Espuma en spray con catalizador

- 20 Se preparan formulaciones de espuma en spray con poliol de acuerdo con la presente invención, usando el agente de soplado preferido 1233zd(E) pero con un sistema de catalizador menos preferido que consiste en un catalizador de metal de bismuto sencillo y un catalizador basado en amina no preferido de acuerdo con la Tabla E3A que sigue:

Tabla E3A

Mezcla de poliol, 50 ° F (10 ° C)	
Componentes	php
Voranol® 470X	40,0
Terate® 4020	60,0
Dabco® DC193	2,0
Dabco® K-15	1,4
Polycat 5	1,4
Catalizador de bismuto MB-20	0,7
Antiblaze AB80	20
Agua	2
1233zd(E)	20
Isocianato, 70° F (21 ° C)	
Lupranate® M20S	Índice Iso = 150

Se prepara la misma formulación que se ilustra en la Tabla E3A, excepto que el catalizador se reemplaza con un sistema catalizador más preferido de la presente invención que consiste en un primer catalizador resistente a la precipitación de metal (zinc) y un segundo catalizador de metal (bismuto) y un catalizador basado en amina preferido de conformidad con la tabla E3B siguiente:

Tabla E3B

Mezcla de poliol, 50 ° F (10 ° C)	
Componentes	php
Voranol® 470X	40,0
Terate ® 4020	50,0
Dabco ® DC193	2,0
Dabco ® K-15	1,4
Polycat ® 12	2,0
Catalizador de zinc	2,0
Catalizador de bismuto	0,7
Antiblaze AB80	20
Agua	2
1233zd(E)	20
Isocianato, 70° F (21 ° C)	
Lupranate® M20S	Índice Iso = 150

* - El catalizador de zinc es K-Kat XK-614 descrito en este documento y el catalizador de bismuto es MB-20 descrito en este documento.

Después de ensayar la estabilidad, se obtienen los resultados expuestos en la Figura 4, en donde los datos representados con la columna blanca y marcados "1233zd(E)" corresponden a los resultados de la formulación de la Tabla E3A y los datos representados por la columna verde y marcados "1233zd(E) + catalizador modificado" corresponden a los resultados de la formulación en la Tabla E3B, lo que ilustra que no hay ningún incremento en el tiempo de gelificación después de 62 horas y solamente un incremento del 8% en el tiempo de gelificación después de 168 horas.

La formulación muestra un resultado negativo para la resistencia a la precipitación bajo condiciones de alta temperatura (no se observa precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura) sino un resultado positivo con respecto a bismuto (se observa precipitación de sal de bismuto después de tres meses de la prueba a baja temperatura).

- 5 Los resultados indicados en este ejemplo ilustran las ventajas sorprendentes y altamente beneficiosas asociadas con el uso de agentes de soplado, composiciones espumables, espumas y métodos de formación de espuma que usan los sistemas catalizadores preferidos de la presente invención.

Ejemplo 3C – Espuma en spray con catalizador

- 10 Se prepara una formulación de espuma en spray con poliol igual que la formulación utilizada en el Ejemplo 3A, excepto que el catalizador de bismuto que no es resistente a la precipitación de acuerdo con la prueba a baja temperatura se reemplaza con un catalizador de bismuto que es resistente a la precipitación de acuerdo con la prueba a baja temperatura y la prueba a alta temperatura.

Tabla E3C

Mezcla de poliol, 50 ° F (10 ° C)	
Componentes	php
Voranol® 470X	40,0
Terate ® 4020	50,0
Dabco ® DC193	2,0
Dabco ® K-15	1,4
Polycat ® 12	2,0
Catalizador de zinc	2,0
Catalizador de bismuto	0,7
Antiblaze AB80	20
Agua	2
1233zd(E)	20
Isocianato, 70° F (21 ° C)	
Lupranate® M20S	Índice Iso = 150

* - El catalizador de zinc es K-Kat XK-614 descrito en este documento y el catalizador de bismuto es K-Kat XC-227 descrito en este documento.

- 15 El tiempo de gelificación para esta formulación de espuma típica, particularmente una formulación de espuma en spray, no aumentó después de tres meses de almacenamiento a temperatura ambiente si el agente de soplado consiste en 1233zd y se usa el catalizador preferido de la presente invención de conformidad con la Tabla 3C. Los expertos en la técnica apreciarán que dicho desempeño en general se considera aceptable para muchas realizaciones comerciales y se apreciaría que dicha mejora en el desempeño del tiempo de gelificación es sustancial, importante y sorprendente.
- 20 Asimismo, la formulación muestra un resultado negativo para resistencia a la precipitación bajo condiciones de alta temperatura (no se observa precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura) y un resultado negativo con respecto a bismuto (no se observa precipitación de sal de bismuto después de tres meses de la prueba a baja temperatura). Por consiguiente, ambos catalizadores metálicos en este sistema son resistentes a la precipitación tanto con la prueba a alta temperatura como con la prueba a baja temperatura.

25 Ejemplo 3D – Espuma en spray con catalizador

Una formulación de espuma en spray de poliol distinta a la formulación utilizada en el Ejemplo 3C se forma usando el agente de soplado preferido 1233zd(E) y el sistema catalizador preferido del Ejemplo 3C, como se indica en la Tabla E3D que sigue.

Tabla E3D

Mezcla de poliol 40 °F (4,47 °C)	
Componentes	Php
Poliéter poliol EDA-PO, EDA-PO/EO (50/50)	70
Poliol annich (OH 350)	30,0
Dabco®1 DC193 (Tensioactivo de silicona)	1,5
Plomo (20%) (opcional)	0,5
Dabco K-15	1,5
Polycat 12	2,0
Catalizador de zinc K-Kat®11 XK-614	2,0
Catalizador de bismuto K-Kat XK-227	0,7
Antiblaze®13 AB80	20
Agua	1,5
1233zd(E)	30
Isocianato, 70°F (21°C)	
Lupranate®3 M20S	Índice Iso = 150

5 Como se puede observar a partir de la tabla anterior, el tipo y las cantidades de los distintos componentes se pueden modificar, pero se emplea un catalizador que consiste en un primer catalizador resistente a la precipitación de metal (zinc) y un segundo catalizador resistente a la precipitación de metal (bismuto), y un catalizador a base de amina preferido. Asimismo, la formulación exhibe resistencia a la precipitación bajo condiciones de alta temperatura (sin que se observe precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura) y resistencia a la precipitación bajo condiciones de baja temperatura (no se observa precipitación de sal de bismuto después de tres meses de la prueba a baja temperatura). Por consiguiente, ambos catalizadores metálicos en este sistema son resistentes a la precipitación en las pruebas a alta temperatura y baja temperatura.

Ejemplo de referencia 3E – Espuma en spray con catalizador

Se forma una formulación de espuma en spray con poliol distinta de la formulación utilizada en el Ejemplo 3C usando el agente de soplado preferido 1233zd(E) y un sistema catalizador preferido como se indica en la Tabla E3E que sigue.

Tabla E3E

Mezcla de poliol, 40 °F (4.4 °C)	
Componentes	Php
Poliéter poliol EDA-PO, EDA-PO/EO (50/50)	70
Poliol Mannich (OH 350)	30,0
Dabco®1 DC193 (tensioactivo de silicona)	1,5
Plomo (20%) (opcional)	0,5
Dabco K-15	1,5
Polycat 12	2,0
acetato de potasio	2,7
Antiblaze®13 AB80	20
Agua	1,5
1233zd(E)	30

Isocianato, 70°F (20°C)	
Lupranate®3 M20S	Índice Iso = 150

La formulación exhibe un resultado negativo para resistencia a la precipitación bajo condiciones de alta temperatura (no se observa precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura) y resistencia a la precipitación bajo condiciones de baja temperatura (no se observa precipitación sustancial después de tres meses de la prueba a baja temperatura). Por consiguiente, los catalizadores metálicos en este sistema son resistentes a la precipitación tanto en las pruebas a alta temperatura como a baja temperatura.

Ejemplo de referencia 3F – Espuma en spray con catalizador

Se prepara una formulación de espuma en spray con polioli distinta de la formulación empleada en el Ejemplo 3C usando el agente de soplado preferido 1233zd(E) y un sistema catalizador preferido como se indica en la Tabla E3F que sigue.

Tabla E3F

Mezcla de polioli, 40 °C (4.4 °C)	
Componentes	Php
Poliéter polioli EDA-PO, EDA-PO/EO (50/50)	70
Polioli Mannich (OH 350)	30,0
Dabco®1 DC193 (tensioactivo de silicona)	1,5
Plomo (20%) (opcional)	0,5
Dabco K-15	1,5
Polycat 12	2,0
octoato de potasio	2,7
Antiblaze®13 AB80	20
Agua	1,5
1233zd(E)	30
Isocianato, 70°F (20°C)	
Lupranate®3 M20S	Índice Iso = 150

La formulación muestra un resultado negativo para resistencia a la precipitación bajo condiciones de alta temperatura (no se observa precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura) y resistencia a la precipitación bajo condiciones de baja temperatura (no se observa precipitación sustancial después de tres meses de la prueba a baja temperatura). Por consiguiente, los catalizadores metálicos en este sistema son resistentes a la precipitación tanto en las pruebas de alta temperatura como de baja temperatura.

Ejemplo de referencia 3G – Espuma en spray con catalizador

Se prepara una formulación de espuma en spray con polioli diferente de la formulación utilizada en el Ejemplo 3C usando el agente de soplado preferido 1233zd(E) y un sistema catalizador preferido como se indica en la Tabla E3G que sigue.

Tabla E3G

Mezcla de polioli, 40 ° F (4.4 °C)	
Componentes	Php
Poliéter polioli EDA-PO, EDA-PO/EO (50/50)	70
Polioli Mannich (OH 350)	30,0
Dabco®1 DC193 (tensioactivo de silicona)	1,5

Mezcla de polioli, 40 ° F (4.4 ° C)	
Componentes	Php
Plomo (20%) (opcional)	0,5
Dabco K-15	1,5
Polycat 12	2,0
N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato sódico	2,7
Antiblaze®13 AB80	20
Agua	1,5
1233zd(E)	30
Isocianato, 70°F (20°C)	
Lupranate®3 M20S	Índice Iso = 150

La formulación muestra un resultado negativo para resistencia a la precipitación bajo condiciones de alta temperatura (no se observa precipitación sustancial después de la prueba a alta temperatura) y resistencia a la precipitación bajo condiciones de baja temperatura (no se observa precipitación sustancial después de tres meses de la prueba a baja temperatura). Por consiguiente, los catalizadores metálicos en este sistema son resistentes a la precipitación con ambas pruebas de alta temperatura y baja temperatura.

Ejemplo de referencia 4 (ejemplo comparativo)

Se preparó una formulación de polioli (Componente B) compuesta por 100 partes en peso de una mezcla de polioli, 1,5 partes en peso de tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,5 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de catalizador de pentametildietilentriamina (comercializado como Polycat 5 por Air Products and Chemicals) y 8 partes en peso de agente de soplado de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La composición total del componente B, cuando se preparó fresca y se combinó con 120,0 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S proporcionó una espuma de buena calidad con una estructura de celdas fina y regular. La actividad de la espuma fue típica para una espuma de vertido *in situ*. La composición secundaria B total (112,2 partes) se envejeció luego a 130 °F durante 62 horas, y después se combinó con 120,0 partes de isocianato polimérico M20S para formar una espuma. La espuma lucía un aspecto muy deficiente con colapso de las celdas significativo. Se observó que la premezcla de polioli se había tornado muy amarilla durante el envejecimiento.

Ejemplo de referencia 5 (ejemplo comparativo)

Se preparó una formulación de polioli (Componente B) de 100 partes en peso de una mezcla de polioli, 1,5 partes en peso de tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,5 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de catalizador de pentametildietilentriamina (comercializado como Polycat 5 por Air Products and Chemicals) y 8 partes en peso de agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La composición total del componente B, cuando se preparó fresco y se combinó con 120,0 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S, proporcionó una espuma de buena calidad con estructura de celdas fina y regular. La actividad de la espuma fue típica para una espuma de vertido *in situ*. La composición secundaria B total (112,2 partes) se envejeció luego a 130 °F durante 168 horas y después se combinó con 120,0 partes de isocianato polimérico M20S para formar una espuma. La espuma tuvo un aspecto muy deficiente con colapso de las celdas significativo. Se observó que la premezcla de polioli se había tornado muy amarilla durante el envejecimiento.

Ejemplo 6 (prueba de espuma)

Se preparó una formulación de polioli (Componente B) compuesta por 100 partes en peso de una mezcla de polioli, 1,5 partes en peso de tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,5 partes en peso de agua, 2,0 partes en peso de catalizador de N,N-diciclohexilmetilamina (comercializado como Polycat 12 por Air Products and Chemicals) (se usó una amina diferente de forma tal que tanto esta espuma como el ejemplo comparativo tuvieran la misma reactividad inicial), 1,75 partes en peso de un catalizador basado en bismuto (comercializado como Dabco MB-20 por Air Products and Chemicals) y 8 partes en peso de agente de soplado de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La composición total del componente B, cuando se preparó fresca y se combinó con 120,0 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S proporcionó una espuma de buena calidad con una estructura de celdas fina y regular. La reactividad de la espuma fue típica de una espuma para verter *in situ*. La composición secundaria total B (114,75 partes) se envejeció luego a 130 °F durante 336 horas, y luego se combinó con 120,0 partes de isocianato polimérico M20S para formar una

espuma. La espuma tuvo un aspecto excelente sin signos de colapso de las celdas. La premezcla de polioliol no lució amarillenta durante el envejecimiento.

Ejemplo de referencia 7 (ensayo de espuma)

Se preparó una formulación de polioliol (Componente B) compuesta por 100 partes en peso de una mezcla de polioliol, 1,5 partes en peso de tensioactivo de silicona Nixax L6900, 0,5 partes en peso de agua, 2,0 partes en peso de catalizador de N,N-diciclohexilmetilamina (comercializado como Polycat 12 por Air Products and Chemicals) (se usó una amina diferente de forma tal que tanto esta espuma como el ejemplo comparativo tuvieran la misma reactividad inicial), 1,75 partes en peso de zinc 2-etilhexanoato (comercializado como 30-3038 por Strem Chemicals) y 8 partes en peso de agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La composición total del componente B, cuando se preparó fresco y se combinó con 103,0 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S, proporcionó una espuma de buena calidad con una estructura de celdas fina y regular. La reactividad de la espuma fue típica para una espuma de vertido *in situ*. La composición secundaria B total (113,75 partes) se envejeció luego a 130 °F durante 336 horas, y después se combinó con 103,0 partes de isocianato polimérico M20S para formar una espuma. La espuma tuvo un aspecto excelente sin signos de colapso de las celdas. La premezcla de polioliol no lució amarillenta durante el envejecimiento.

Ejemplo de referencia 8 (ensayo de espuma)

Se preparó una formulación de polioliol (Componente B) compuesta por 100 partes en peso de una mezcla de polioliol, 1,5 partes en peso de tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,0 partes en peso de agua, 2,0 partes en peso de catalizador de N,N-diciclohexilmetilamina (comercializado como Polycat 12 por Air Products and Chemicals) (se usó una amina diferente de forma tal que tanto esta espuma como el ejemplo comparativo tuvieran la misma reactividad inicial), 1,75 partes en peso de un catalizador a base de potasio (comercializado como Dabco K15 por Air Products and Chemicals) y 8 partes en peso de agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La composición total del componente B cuando se preparó fresco y se combinó con 112,0 partes en peso de isocianato polimérico Lupranate M20S proporcionó una espuma de buena calidad con una estructura de celdas fina y regular. La reactividad de la espuma fue típica para una espuma de vertido *in situ*. La composición secundaria B total (114,75 partes) se envejeció luego a 130 °F durante 504 horas, y después se combinó con 112,0 partes de isocianato polimérico M20S para formar una espuma. La espuma tuvo buen aspecto con solamente signos leves de colapso de las celdas. La premezcla de polioliol lució ligeramente amarillenta durante el envejecimiento.

Ejemplo 9 – Espuma de panel

Se forman dos formulaciones de panel de polioliol comerciales típicas de conformidad con la Tabla E9A que sigue:

Tabla E9A

Mezcla de polioliol, 50 °F (10 °C)	MUESTRA 9-LW	MUESTRA 9-HW
Componentes	Php	Php
Poliéter polioliol iniciado por sacarosa/glicerina que tiene OH # 490 (Veranol 490)	50	50
Triol poliéter polioliol iniciado por glicerina que tiene OH# 290 (Veranol 270)	50	50
Diciclohexilmetilamina (Polycat 12)	2,00	2,00
2-etilhexanoato de zinc fabricado por Strem Chemicals, número de producto 30-3038 (anexo C)	1,75	1,75
Copolímero de silicona no hidrolizable (Nixax L6900)	1,5	1,5
Agua	0,5	1,5
1233zd(E)	8	8
Isocianato, 70°F (20°C)		
Lupranate® M20S	Índice ISO = 110	Índice ISO = 110

Mezcla de polioliol, 50 °F (10 °C)	MUESTRA 9-LW	MUESTRA 9-HW
Componentes	Php	Php
Resultados de la prueba de resistencia a la precipitación	Negativo (no se observa precipitación sustancial)	Positivo (se observa precipitación sustancial)

La tabla anterior indica que el catalizador basado en zinc no produce un precipitado en sistemas de poca agua (Muestra LW), y que se forma un precipitado cuando la composición es idéntica excepto que el sistema sea un sistema con alto contenido de agua (Muestra HW). El catalizador de zinc utilizado en la Muestra HW anterior se reemplaza con un catalizador que es resistente a la precipitación de acuerdo con la presente invención, como se ilustra en la Muestra HW-PR en la Tabla E9B que sigue:

Tabla E9B

Mezcla de polioliol, 50 ° F (10 ° C)	MUESTRA HW - PR
Componentes	php
Voranol® 490 (Sacarosa/poliéter polioliol iniciado con glicerina)	50
Voranol® 270 (Triol poliéter polioliol iniciado con glicerina)	50
Diciclohexilmetilamina (Polycat ® 12)	2,00
K-Kat XK-614	1,75
Niavax® L6900 (Copolímero de silicona no hidrolizable)	1,5
Agua	1,5
1233zd(E)	8
Isocianato, 70°F (20°C)	
Lupranate® M20S	Índice ISO = 110
Resultados de las pruebas de resistencia a la precipitación (de acuerdo a la prueba descrita en este documento)	Negativo (no se observa precipitación sustancial)

- 10 En la formulación anterior, se mezcla K-Kat XK-614 con la mezcla de polioliol (resinas) primero y el componente de agua se añade luego, y los solicitantes han descubierto que este es el orden preferido de adición de los componentes del sistema.

Después de ensayar la estabilidad, la muestra HW tuvo un desempeño en términos de tiempo de gelificación sustancialmente inferior al desempeño de la muestra HW-PR según lo medido por el tiempo de gelificación.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de premezcla de poliol que comprende:
 - (a) un agente de soplado de hidrohaloolefina seleccionado del grupo que consiste en trans 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans 1234ze) y trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (trans 1233zd) y sus combinaciones,
 - 5 (b) uno o más polioles,
 - (c) uno o más tensioactivos de silicona, y
 - (d) un sistema catalizador que comprende un catalizador de carboxilato basado en zinc resistente a la precipitación, un catalizador de carboxilato basado en bismuto resistente a la precipitación, o una combinación de estos.
- 10 2. La composición de premezcla de poliol según la reivindicación 1, en donde el sistema catalizador comprende una combinación de catalizador de carboxilato basado en zinc y basado en bismuto.
3. La composición de premezcla de poliol según cualquier reivindicación precedente, que además comprende uno o más catalizadores de amina.
- 15 4. La composición de premezcla de poliol según la reivindicación 3, en donde la relación en peso del catalizador basado en amina a los catalizadores de carboxilato basados en zinc y en bismuto oscila entre 1:1 y 1:4 y más preferiblemente entre 1:1 y 1:3, e incluso más preferiblemente entre 1:1 y 1:1.5.
- 20 5. La composición de premezcla de poliol según cualquier reivindicación precedente, en donde los catalizadores están presentes en la composición de premezcla de poliol en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 5,0 % en peso, 0,01 % en peso y aproximadamente 3,0 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 % en peso y aproximadamente 2,5 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,35 % en peso y aproximadamente 2,0 % en peso, en peso de la composición de premezcla de poliol.
6. La composición de premezcla de poliol según cualquier reivindicación precedente, en donde el agente de soplado comprende trans HFCO-1233zd.
- 25 7. La composición de premezcla de poliol según cualquier reivindicación precedente, en donde dicho agente de soplado está presente en una cantidad entre 1 % en peso y aproximadamente 30 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 3 % en peso y aproximadamente 25 % en peso, y más preferiblemente entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 25 % en peso de la composición.
8. La composición de premezcla de poliol según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición comprende agua en una cantidad de por lo menos 1,5 pphp.

FIGURA 1

pka frente a generación de fluoruro

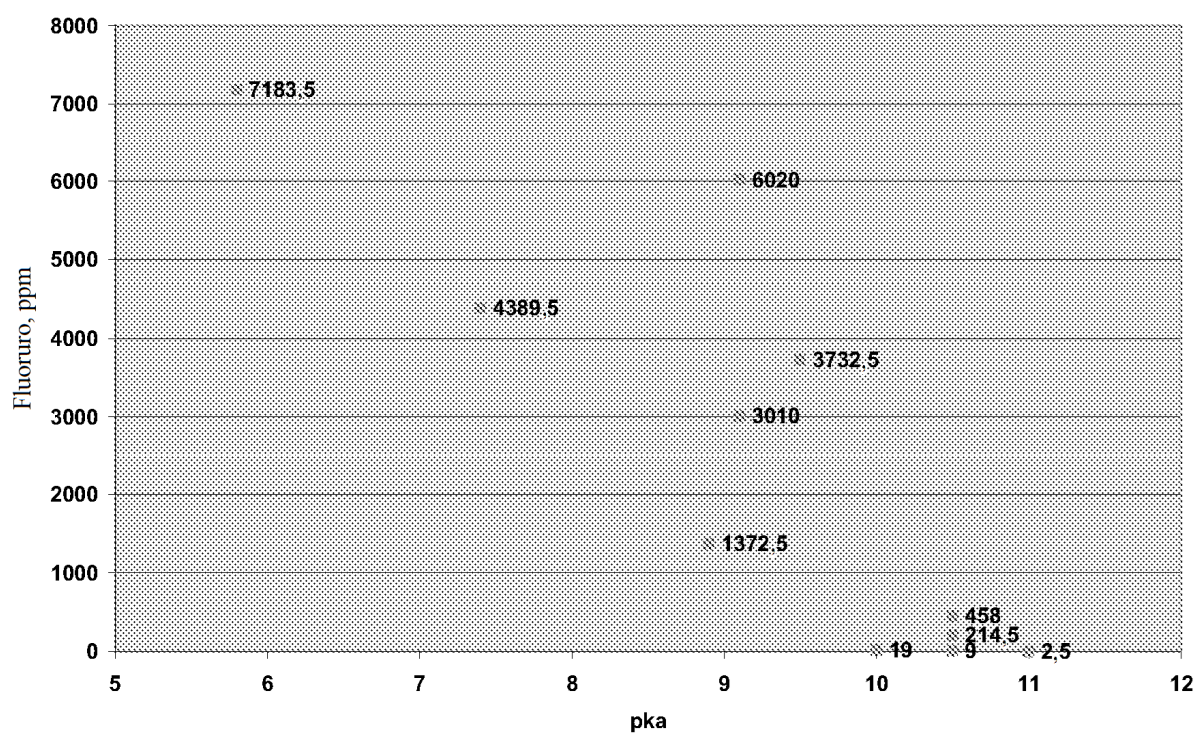


FIGURA 2

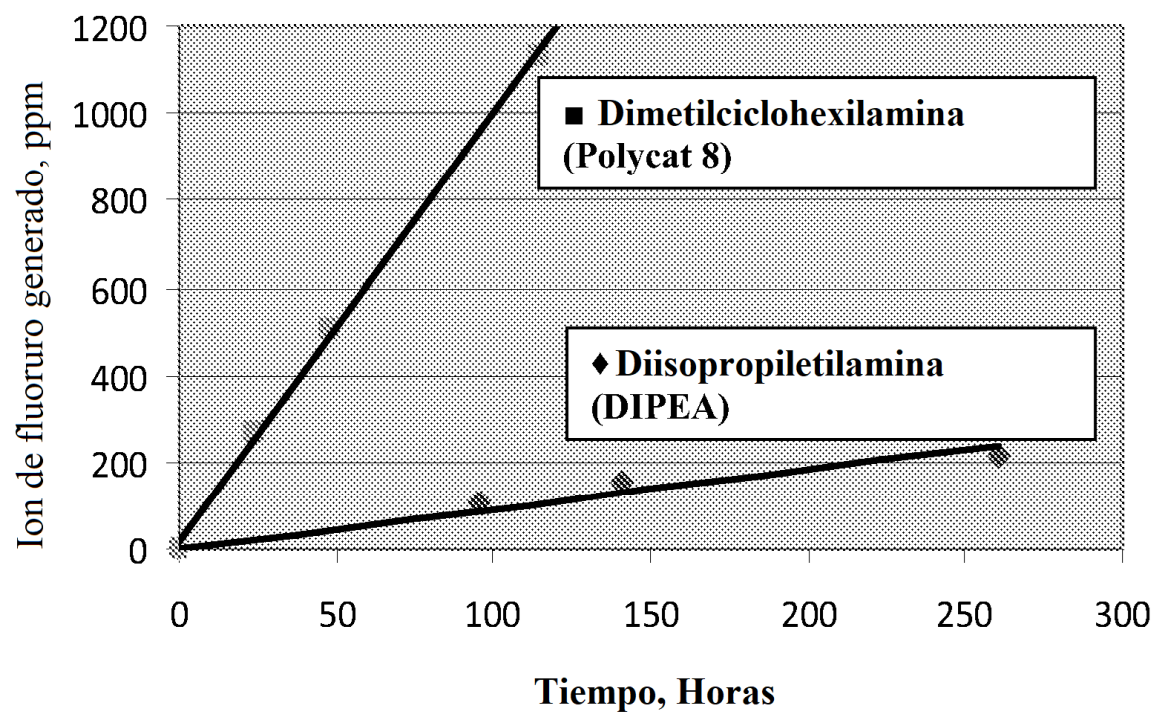


FIGURA 3

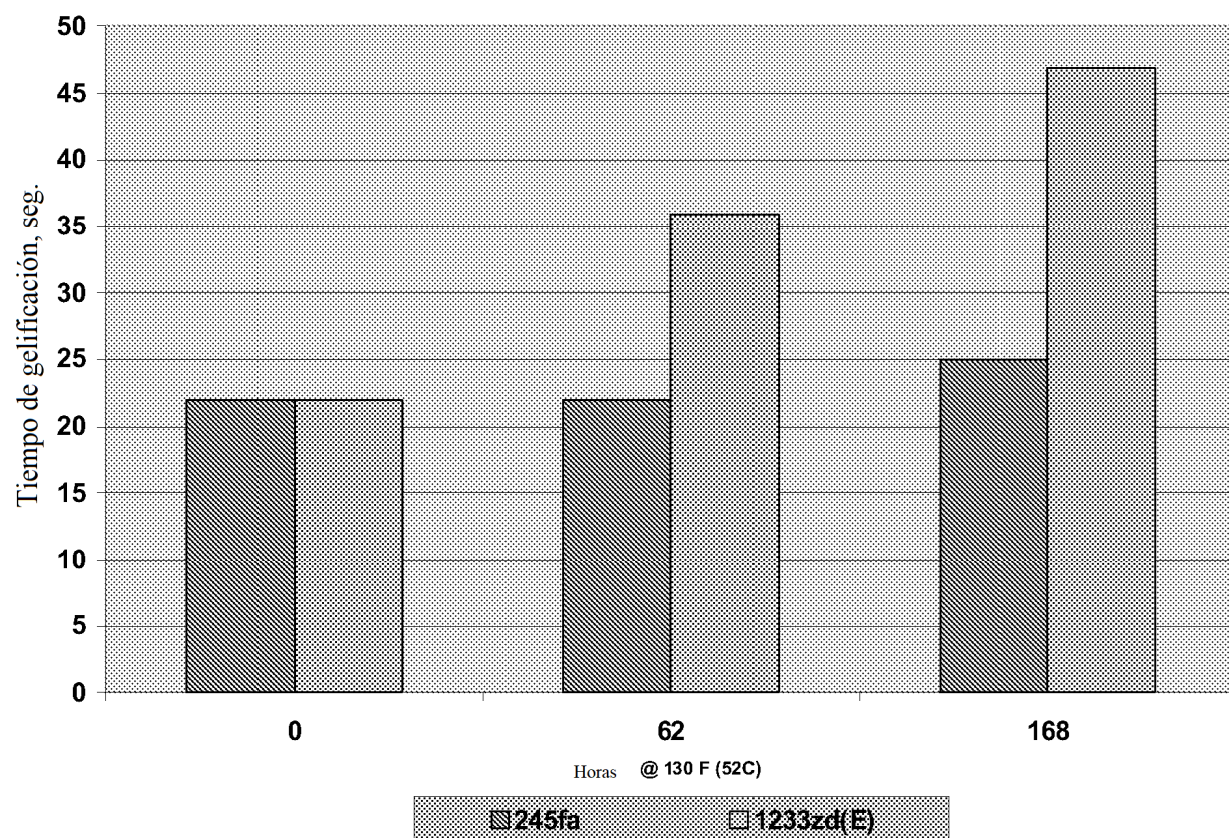


FIGURA 4

