(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 988 758**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2019 E 19201881 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024 EP 3805285**

(54) Título: **Preparación de espuma rígida de poliuretano**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GLOS, MARTIN;
GRIMMINGER, JOBST;
PANITZSCH, TORSTEN y
FIEDEL, OLGA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Preparación de espuma rígida de poliuretano

La presente invención se encuentra en el campo de los poliuretanos, en particular de las espumas rígidas de poliuretano. En particular, se refiere a la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante el uso de sales específicas, así como también al uso de las espumas producidas con las mismas. Se trata, en el contexto de la presente invención, de espumas rígidas de poliuretano.

En el contexto de la presente invención se entiende por poliuretano (PU) en particular un producto que puede obtenerse mediante reacción de poliisocianatos y polioles o, respectivamente, compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano, también se pueden formar otros grupos funcionales, tales como, por ejemplo, uretdionas, carbodiimidas, isocianuratos, alofanatos, biurets, ureas y/o uretiminas. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención, por PU se entiende tanto poliuretano como poliisocianurato, poliureas y productos de reacción de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, carbodiimida, alofanato, biuret y uretimina. En el contexto de la presente invención se entiende por espuma de poliuretano (espuma de PU) en particular una espuma que se obtiene como producto de reacción basándose en poliisocianatos y polioles o, respectivamente, compuestos con grupos reactivos con isocianato. A este respecto, además del poliuretano que le da nombre, también se pueden formar otros grupos funcionales tales como, por ejemplo, alofanatos, biurets, ureas, carbodiimidas, uretdionas, isocianuratos o uretiminas.

En el contexto de la presente invención se presta especial atención a la formación de poliisocianuratos. Esta reacción se denomina trimerización debido a que reaccionan formalmente tres grupos isocianato para formar un anillo de isocianurato.

En la producción de espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato se utilizan diversos catalizadores para influir de forma significativa positivamente en el perfil de reacción de la espumación y en las propiedades de uso de la espuma. A este respecto, la formación de poliisocianuratos es ventajosa porque da lugar a buenas propiedades mecánicas (alta dureza de compresión) y propiedades ignífugas mejoradas.

Se conocen diversas publicaciones que se refieren al uso de catalizadores para mejorar la dureza de compresión o, respectivamente, favorecer la reacción de trimerización en la producción de espumas rígidas de PU.

El documento EP 1 745 847 A1 describe catalizadores de trimerización a base de octoato de potasio y disolventes que son inertes frente a la reacción con isocianatos.

En el documento WO 2016/201675 se describen catalizadores de trimerización que consisten en composiciones basadas en carboxilatos estéricamente impedidos y aminas terciarias que portan un grupo reactivo con isocianato.

El documento WO 2013/ 074907 A1 describe el uso de sales de tetraalquilguanidina de ácidos carboxílicos aromáticos como catalizadores para espumas de poliuretano.

El objetivo de la presente invención era posibilitar la provisión de espumas rígidas de poliuretano o, respectivamente, poliisocianurato que, ya después de un corto tiempo de reacción, presenten propiedades de uso especialmente ventajosas, tales como, en particular, una buena dureza de compresión y/o dureza de indentación. A este respecto, sin embargo, se prefiere mantener la influencia sobre el perfil de elevación lo más reducida posible.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el uso de sales de derivados de aminoácidos según la invención en la producción de espumas rígidas de PU da lugar a espumas rígidas de PU con propiedades de uso mejoradas. En particular se mejora la trimerización, como resultado de lo cual las espumas se endurecen rápidamente, es decir, presentan en un punto temporal temprano una alta dureza de compresión y una alta dureza de indentación. Una ventaja particular de la invención es que el uso de los derivados de aminoácidos según la invención permite mantener la influencia sobre el perfil de elevación lo más reducida posible. Esto es muy ventajoso, ya que de lo contrario pueden surgir problemas con la fluidez de la mezcla de reacción, lo que ocasiona importantes problemas de procesamiento.

Por lo tanto, con la solución según la invención se pueden producir productos basados en espuma rígida de PU, tales como paneles de aislamiento o refrigeradores, con una calidad especialmente muy alta, y los procesos de producción de las espumas rígidas de PU se pueden hacer más eficaces.

Una ventaja adicional de la invención es la buena clasificación ecotoxicológica de los productos químicos utilizados, en particular de las sales de derivados de aminoácidos.

La invención tiene la ventaja adicional de que por medio de la misma pueden producirse espumas rígidas de PU que presentan pocos defectos de espuma.

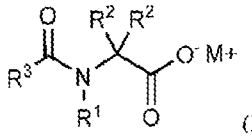
El objeto de la invención es una composición para la producción de espuma rígida de poliuretano, que comprende al menos un componente de isocianato, un componente de poliol, opcionalmente un estabilizador de espuma, opcionalmente un agente de expansión,

en la que la composición contiene al menos un catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano o isocianurato,

en la que el catalizador comprende sales de derivados de aminoácidos, pudiendo obtenerse los derivados de aminoácidos haciendo reaccionar aminoácidos y ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, haluros de ácidos carboxílicos aromáticos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos aromáticos.

Las sales de derivados de aminoácidos según la invención pueden derivarse formalmente de la reacción de ácidos carboxílicos aromáticos y aminoácidos, pudiendo obtenerse también, en particular, según la reivindicación 1, haciendo reaccionar aminoácidos y ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, haluros de ácidos carboxílicos aromáticos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos aromáticos. A este respecto, la conversión en la sal se puede llevar a cabo mediante procedimientos convencionales, tales como, por ejemplo, mediante reacción con las bases habituales tales como, por ejemplo, KOH, NaOH o los correspondientes hidróxidos de amonio.

Las sales particularmente preferidas según la invención de derivados de aminoácidos se ajustan a la fórmula (I) siguiente:

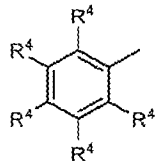


(I)

en la que

R^3 es un resto aromático, dado el caso un resto aromático policíclico, que puede presentar sustituciones, opcionalmente también otras funciones carboxi a las que pueden estar unidos otros aminoácidos,

en la que R^3 preferentemente es

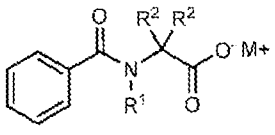


R^1, R^2, R^4 son independientemente H, alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo C_1 a C_{18}, que también pueden estar sustituidos,

M^+ representa un catión, tal como preferentemente un catión de metal alcalino o un catión de amonio o un catión de amonio sustituido, preferentemente Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ o compuestos de amonio tales como, ventajosamente, tretraalquilamonio, trialquilhidroxialquilamonio, benciltrialquilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tetrapropilamonio, dimetildialilamonio, trimetil(2-hidroxipropil)amonio, trietil(2-hidroxipropil)amonio, tripropil(2-hidroxipropil)amonio, tributil(2-hidroxipropil)amonio, dimetilbencil(2-hidroxipropil)amonio, dimetilbencil(2-hidroxietil)amonio y combinaciones de los mismos.

A este respecto, se prefiere particularmente que R^3 represente fenilo, alquilfenilo o represente un resto que se deriva de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido piromelítico.

Una forma de realización particularmente preferida es cuando las sales de derivados de aminoácidos se ajustan a la fórmula (II) siguiente,



(II).

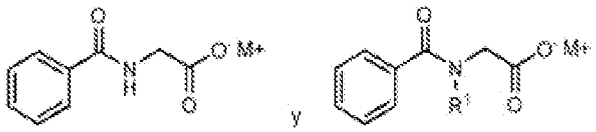
con R^1, R^2, M^+ tal como se han definido anteriormente,

en la que preferentemente R^2 son respectivamente H,

en la que de forma más preferida R^1 y R^2 son respectivamente H,

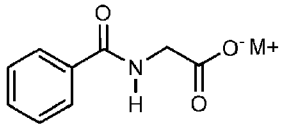
en la que en particular R^1 y R^2 son respectivamente H y M^+ representa Na^+, K^+ o $NR^1{}_4{}^+$, R^1 es tal como se ha definido anteriormente.

Por lo tanto, estructuras particularmente preferidas son:

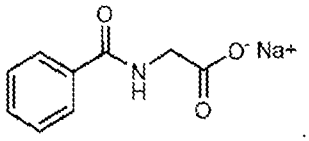


con M^+ y R^1 tal como se han definido anteriormente.

Se prefieren particularmente las sales de ácido hipúrico,



con M^+ tal como se ha definido anteriormente, preferentemente sodio, potasio o amonio como catión, de forma particularmente preferida la sal de sodio:



Las sales según la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos.

El ácido hipúrico y sus sales están disponibles comercialmente. La producción es conocida por los expertos en la técnica. La producción del ácido hipúrico se puede realizar, por ejemplo, haciendo reaccionar cloruro de benzoílo con glicina (procedimiento de Schotten Baumann). La amidación también se puede realizar a base de éster de ácido benzoico (éster metílico) y glicina. La preparación de las sales se efectuará entonces, por ejemplo, con las correspondientes bases tales como, por ejemplo, KOH, NaOH o los correspondientes hidróxidos de amonio.

Una calidad técnica es a menudo suficiente para el uso en espumas de PU, ya que los componentes secundarios del proceso de fabricación no influyen en la producción de espuma de PU. Esta es otra ventaja significativa de la invención.

Según una forma de realización preferida de la invención, las sales según la invención se pueden añadir a la mezcla de reacción en un medio portador. Como medios portadores se pueden utilizar todas las sustancias adecuadas como disolventes. Se consideran, por ejemplo, glicoles, alcoxilatos o aceites de origen sintético y/o natural. El uso de un medio portador para las sales de derivados de aminoácidos según la invención corresponde a una forma de realización preferida de la invención. Las sales según la invención también se pueden utilizar como parte de composiciones con diversos medios portadores.

Corresponde a una forma de realización preferida de la invención el que la proporción total de sales según la invención en la espuma de poliuretano acabada sea del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso.

Corresponde a una forma de realización preferida de la invención el que la composición según la invención contenga agua y/o agentes de expansión, dado el caso al menos un agente ignífugo y/u otros aditivos, que se puedan utilizar ventajosamente en la producción de espuma rígida de poliuretano. Además de la sal según la invención, también pueden incluirse otros catalizadores.

Una composición particularmente preferida según la invención contiene los siguientes constituyentes

a) al menos un componente reactivo con isocianato, en particular polioles

b) al menos un poliisocianato y/o prepolímero de poliisocianato

c) un catalizador según la invención tal como se ha descrito anteriormente (sales de derivados de aminoácidos según la invención),

d) (opcionalmente) catalizadores adicionales,

e) (opcionalmente) un componente estabilizador de espuma a base de siloxanos u otros tensioactivos

f) uno o más agentes de expansión

g) otros aditivos, cargas, agentes ignífugos.

Los componentes individuales que se pueden utilizar (denominados en el presente documento con a) a g)) se describen más detalladamente a continuación. El componente c) ya se ha descrito.

En la composición según la invención, la proporción en masa de la sal c) según la invención, con respecto a 100 partes en masa del componente de poliol a), es preferentemente de 0,1 a 10 pphp, preferentemente de 0,2 a 5 pphp y de forma particularmente preferida de 0,5 a 3 pphp.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir espuma rígida de poliuretano mediante la reacción de uno o más componentes de poliol con uno o más componentes de isocianato, teniendo lugar la reacción en presencia de un catalizador que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato.
en el que el catalizador comprende sales de derivados de aminoácidos, que se han descrito anteriormente, en particular usando una composición tal como se ha descrito anteriormente. A este respecto, además de la sal según la invención también se pueden utilizar otros catalizadores.

A este respecto, se prefiere que las sales de derivados de aminoácidos se añadan a la mezcla de reacción para producir la espuma rígida de PU en un medio portador, que comprende preferentemente glicoles, alcoxilatos o aceites de origen sintético y/o natural.

Otro objeto de la invención es el uso de sales de derivados de aminoácidos que se han descrito anteriormente como catalizadores en la producción de espumas rígidas de poliuretano, preferentemente para mejorar las propiedades de uso de la espuma de poliuretano rígida, en particular para aumentar la dureza de compresión de la espuma rígida de poliuretano en un punto temporal temprano, en comparación con las espumas rígidas de poliuretano que se han producido sin sales de derivados de aminoácidos, pudiendo determinarse la dureza de compresión según la norma DIN EN ISO 844:2014-11.

Otro objeto de la invención es una espuma rígida de poliuretano, que puede obtenerse según el procedimiento según la invención, tal como se ha descrito anteriormente.

La presente invención se refiere también al uso de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato según la invención para fines de aislamiento térmico, preferentemente como placas aislantes y materiales aislantes, así como para aparatos de refrigeración, que presentan una espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato según la invención como material aislante

Los componentes individuales que se pueden utilizar (denominados en el presente documento con a) a g)) se describen más detalladamente a continuación. El componente c) ya se ha descrito.

Los polioles adecuados como componente de poliol a) en el contexto de la presente invención son todas las sustancias orgánicas con uno o varios grupos reactivos frente a isocianato, preferentemente grupos OH, así como sus preparaciones. Polioles preferidos son todos los polieterpolioles y/o poliesterpolioles y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo que se utilizan habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en particular revestimientos de poliuretano, elastómeros de poliuretano o también espumas, en particular polieterpolicarbonatopolioles y/o polioles de origen natural, denominados “polioles basados en aceite natural” (NOP). Los polioles poseen habitualmente una funcionalidad de 1,8 a 8 y pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 500 a 15.000. Se utilizan habitualmente polioles con índices de OH en el intervalo de 10 a 1.200 mg de KOH/g.

Se pueden utilizar polieterpolioles. Estos pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileno en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos o aminas como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora que contiene preferentemente 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos unidos o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileno en presencia de ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, pentacloruro de antimonio o eterato de trifluoruro de boro o mediante catálisis de cianuro bimetálico. Los óxidos de alquileno adecuados contienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileno. Ejemplos son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno; preferentemente se utilizan óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno se pueden utilizar individualmente, acumulativamente, en bloques, en alternancia uno tras otro o en forma de mezclas. Como moléculas iniciadoras se utilizan en particular compuestos con al menos 2, preferentemente de 2 a 8, grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula. Como moléculas iniciadoras pueden utilizarse, por ejemplo, agua, alcoholes di-, tri- o tetrahidroxílicos tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, aceite de ricino, polioles polifuncionales superiores, en particular compuestos de azúcar tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihidroxílicos, resoles tales como, por ejemplo, productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles,

formaldehído y dialcanolaminas, así como melamina, o aminas tales como anilina, EDA, TDA, MDA y PMDA, de forma particularmente preferida TDA y PMDA. La elección de la molécula iniciadora adecuada depende del campo de aplicación respectivo del polieterpoliol resultante en la producción de poliuretano.

Se pueden utilizar poliesterpolioles. Estos se basan en ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos polivalentes, preferentemente con 2 a 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico y ácido fumárico. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos. Los poliesterpolioles se obtienen mediante condensación de estos ácidos carboxílicos polivalentes con alcoholes polihidroxílicos, preferentemente dioles o trioles con 2 a 12, de forma particularmente preferida con 2 a 6 átomos de carbono, de forma preferida trimetilolpropano y glicerina.

Se pueden utilizar poliesterpolicarbonatopolioles. Estos son polioles que contienen dióxido de carbono unido como carbonato. Dado que el dióxido de carbono se produce en grandes cantidades como subproducto de muchos procesos en la industria química, el uso de dióxido de carbono como comonómero en las polimerizaciones de óxido de alquileno es de particular interés desde una perspectiva comercial. La sustitución parcial de los óxidos de alquileno en los polioles por dióxido de carbono tiene el potencial de reducir significativamente el coste de producción de polioles. Además, el uso de CO_2 como comonómero es ecológicamente muy ventajoso, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero en un polímero. La producción de polieterpolicarbonatopolioles mediante la adición de óxidos de alquileno y dióxido de carbono a sustancias de partida con funcionalidad H mediante el uso de catalizadores se conoce desde hace mucho tiempo. A este respecto, se pueden utilizar varios sistemas catalíticos: la primera generación la constituyen sales heterogéneas de zinc o aluminio, tales como las que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 3900424 o US-A 3953383. Además, se han utilizado con éxito complejos metálicos mononucleares y binucleares para la copolimerización de CO_2 y óxidos de alquileno (documentos WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 o WO 2011/163133). La clase más importante de sistemas catalíticos para la copolimerización de dióxido de carbono y óxidos de alquileno son los catalizadores de cianuro bimetálico, también conocidos como catalizadores DMC (documentos US-A 4500704, WO 2008/058913). Los óxidos de alquileno y sustancias iniciadoras con funcionalidad H adecuados son aquellos que también se utilizan para la producción de polieterpolioles exentos de carbonatos, tal como se ha descrito anteriormente.

Se pueden utilizar polioles a base de materias primas renovables, "polioles basados en aceite natural" (NOP). Los NOP para la producción de espumas de poliuretano son, debido a la disponibilidad limitada a largo plazo de recursos fósiles, concretamente petróleo, carbón y gas, y en el contexto del aumento de los precios del petróleo crudo, cada vez más interesantes y ya se han descrito varias veces en dichas solicitudes (documentos WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1678232). Actualmente se encuentran disponibles en el mercado una serie de estos polioles de diversos fabricantes (documentos WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). Dependiendo de la materia prima base (por ejemplo aceite de soja, aceite de palma o aceite de ricino) y del procesamiento posterior de la misma, se producen polioles con diferentes propiedades. A este respecto, esencialmente se pueden distinguir dos grupos: a) polioles a base de materias primas renovables, que se modifican hasta el punto de que puede utilizarse el 100% para la producción de poliuretanos (documentos WO2004/020497, US2006/0229375); b) polioles a base de materias primas renovables que, debido a su procesamiento y propiedades, solo pueden sustituir en una determinada medida al poliol de origen petroquímico (documento WO2009/058367).

Otra clase de polioles que se pueden utilizar son los denominados polioles de carga (polioles poliméricos). Estos se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido de sólidos del 40% o superior en una distribución dispersa. Se pueden utilizar los polioles SAN, PHD y PIPA, entre otros. Los polioles SAN son polioles altamente reactivos que contienen de forma dispersada un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN). Los polioles PHD son polioles altamente reactivos que también contienen poliurea en forma dispersada. Los polioles PIPA son polioles altamente reactivos que contienen un poliuretano, por ejemplo formado por la reacción *in situ* de un isocianato con una alcanolamina en un poliol convencional, en forma dispersada.

Otra clase de polioles que se pueden utilizar son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de poliol con isocianato en una relación molar preferentemente de 100:1 a 5:1, preferentemente de 50:1 a 10:1. Tales prepolímeros se preparan preferentemente disueltos en polímero, correspondiendo el poliol preferentemente al poliol usado para producir los prepolímeros.

Una relación preferida de isocianato y poliol, expresada como índice de la formulación, es decir, como relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato (por ejemplo, grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se encuentra en el intervalo de 10 a 1000, preferentemente de 40 a 350. Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 a 1.

Como componentes de isocianato b) se utilizan preferentemente uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Como componentes de poliol se utilizan preferentemente uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos con isocianato.

Los isocianatos adecuados como componentes de isocianato en el contexto de la presente invención son todos los isocianatos que contienen al menos dos grupos isocianato. En general se pueden utilizar todos los isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y preferentemente aromáticos conocidos de por sí. De forma particularmente preferida se utilizan isocianatos en un intervalo del 60 al 200% en moles con respecto a la suma de los componentes que consumen isocianato.

Como ejemplos se pueden mencionar a este respecto diisocianatos de alquileno con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileno, tales como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,3- y 1-4-diisocianato de ciclohexano y cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetilo-5-isocianato-metil-ciclohexano (diisocianato de isoforona o, de forma abreviada, IPDI), 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotolueno y las mezclas isoméricas correspondientes, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) y las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de naftaleno, diisocianato de dietiltolueno, mezclas de 2,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano (MDI) y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de tolueno (TDI). Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos se pueden utilizar individualmente o en forma de mezclas. También se pueden utilizar los correspondientes "oligómeros" de los diisocianatos (trímero IPDI a base de isocianurato, biurets, uretdionas). Además es posible el uso de prepolímeros a base de los isocianatos mencionados anteriormente.

También es posible utilizar isocianatos modificados mediante la incorporación de uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

Poliisocianatos orgánicos particularmente adecuados y, por lo tanto, particularmente preferidos, son diferentes isómeros de diisocianato de tolueno (2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), en forma pura o como mezclas isoméricas de diferentes composiciones), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), el denominado "MDI bruto" o "MDI polimérico" (contiene no solo los isómeros 4,4', sino también 2,4' y 2,2' del MDI y de productos con más núcleos), así como el producto dinuclear conocido como "MDI puro" constituido predominantemente por mezclas de isómeros 2,4` y 4,4` o sus prepolímeros. Algunos ejemplos de isocianatos particularmente adecuados se enumeran, por ejemplo, en los documentos EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 y el WO 2005/085310, que se incorporan en su totalidad por referencia al presente documento.

Adicionalmente al catalizador según la invención, se pueden utilizar opcionalmente catalizadores d), es decir, las sales de derivados de aminoácidos, tal como se ha descrito anteriormente. Como catalizadores d) opcionales se consideran en el contexto de la presente invención todos los compuestos que son capaces de acelerar la reacción de isocianatos con funciones OH, funciones NH u otros grupos reactivos con isocianatos, así como con los propios isocianatos. A este respecto se puede recurrir a los catalizadores habituales conocidos del estado de la técnica, que comprenden por ejemplo, aminas (cíclicas, acíclicas; monoaminas, diaminas, oligómeros con uno o varios grupos amino), compuestos de amonio, compuestos organometálicos y sales metálicas, preferentemente de potasio, estaño, hierro, bismuto y zinc. En particular se pueden utilizar como catalizadores mezclas de varios componentes.

Como componente e) se pueden utilizar tensioactivos desprovistos de Si o también siloxanos organomodificados.

Es conocido el uso de tales sustancias en espumas rígidas. A este respecto, en el contexto de la presente invención, se pueden usar todos los compuestos que favorecen la producción de espuma (estabilización, regulación de celdas, apertura de celdas). Estos compuestos son bien conocidos por el estado de la técnica.

Los siloxanos correspondientes que pueden usarse en el contexto de la presente invención se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos de patente:
CN 103665385, CN 103657518, CN 103055759, CN 103044687, US 2008/ 0125503, US 2015/0057384, EP 1520870 A1, EP 1211279, EP 0867464, EP 0867465, EP 0275563. Estos documentos mencionados anteriormente se incorporan al presente documento por referencia y se consideran parte del contenido de divulgación de la presente invención. Se prefiere especialmente el uso de siloxanos modificados con poliéter.

El uso de agentes de expansión f) es opcional, dependiendo del procedimiento de espumación que se utilice. Se pueden utilizar agentes de expansión químicos y físicos. La elección del agente de expansión depende en gran medida del tipo de sistema.

Dependiendo de la cantidad de agente de expansión utilizado, se produce una espuma de alta o baja densidad. Así, pueden producirse espumas con densidades de 5 kg/m^3 a 900 kg/m^3. Las densidades preferidas son de 8 a 800, de forma particularmente preferida de 10 a 600 kg/m^3, en particular de 30 a 150 kg/m^3.

Como agentes de expansión físicos se pueden utilizar compuestos correspondientes con puntos de ebullición adecuados. También se pueden utilizar agentes de expansión químicos que reaccionan con grupos NCO con liberación de gases, tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Algunos ejemplos de agentes de expansión son

CO_2 licuado, nitrógeno, aire, líquidos muy volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, fluorocarburos, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, fluoroclorocarbonos, preferentemente HCFC 141b, hidrofluoroolefinas (HFO) o hidrohaloolefinas tales como, por ejemplo, 1234ze, 1234yf, 1233zd(E) o 1336mzz, compuestos que contienen oxígeno tales como formiato de metilo, acetona y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente diclorometano y 1,2- dicloroetano.

Los contenidos de agua adecuados en el contexto de la presente invención dependen de si además del agua se utilizan o no uno o más agentes de expansión. Para espumas expandidas exclusivamente con agua, los valores preferidos son normalmente de 1 a 20 pphp; si también se utilizan otros agentes de expansión, la cantidad preferida utilizada se reduce normalmente a de 0,1 a 5 pphp.

Como aditivos g) se pueden utilizar todas las sustancias conocidas por el estado de la técnica que se usan en la producción de poliuretanos, en particular de espumas de poliuretano, tales como, por ejemplo, reticulantes y alargadores de cadena, estabilizadores frente a la degradación oxidativa (los denominados antioxidantes), materiales ignífugos, tensioactivos, biocidas, aditivos refinadores de celdas, abridores de celdas, cargas sólidas, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación, espesantes, colorantes, pigmentos, pastas colorantes, fragancias, emulsionantes, etc.

El procedimiento según la invención para la producción de espumas de PU se puede llevar a cabo según métodos conocidos, por ejemplo mediante un procedimiento de mezclado manual o preferentemente mediante máquinas espumadoras. Si el procedimiento se realiza mediante máquinas espumadoras, se pueden utilizar máquinas de alta o baja presión. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo tanto de forma discontinua como continua.

Una formulación de espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato preferida en el contexto de la presente invención tiene una densidad de 5 a 900 kg/m^3 y preferentemente posee la composición que se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de una formulación de espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato preferida

Componente	Proporción en peso
Poliol	0,1 a 100
Catalizador de amina	0 a 5
Catalizador metálico	0 a 10
Sales según la invención (sales de derivados de aminoácidos)	0,1 a 10
Estabilizador de espuma (desprovisto de Si o que contiene Si)	0 a 5
Agua	0,01 a 20
Agente de expansión	0 a 40
Otros aditivos (materiales ignífugos, etc.)	0 a 90
Índice de isocianato: 10 a 1000	

Para otras formas de realización y configuraciones preferidas del procedimiento según la invención remítase también a las explicaciones anteriores con respecto a la composición según la invención.

Como ya se ha mencionado, otro objeto de la invención es una espuma rígida de PU que puede obtenerse mediante el procedimiento mencionado.

Según una forma de realización preferida de la invención, la espuma rígida de poliuretano tiene una densidad de 5 a 900 kg/m^3, preferentemente de 8 a 800, de forma particularmente preferida de 10 a 600 kg/m^3, en particular de 30 a 150 kg/m^3.

En particular se pueden producir espumas predominantemente de celdas cerradas. La estructura de celda cerrada es ventajosamente > 80%, preferentemente > 90%.

Las espumas rígidas de PU según la invención se pueden utilizar como, o para la producción de, materiales aislantes, preferentemente placas aislantes, frigoríficos, espumas aislantes, revestimientos para tejados, espumas para embalaje o espumas en aerosol.

Especialmente en las industrias de almacenamiento en frío, equipos de refrigeración y electrodomésticos; por ejemplo para la fabricación de placas aislantes para tejados y paredes, como material aislante en contenedores y almacenes para productos congelados, así como para frigoríficos y congeladores, se pueden utilizar ventajosamente las espumas de PU según la invención.

Otros campos de aplicación preferidos son la construcción de vehículos de motor, en particular para la producción de techos de vehículos de motor, piezas de carrocería, revestimientos interiores, vehículos frigoríficos, grandes

contenedores, plataformas de transporte, laminados de envasado, en la industria del mueble, por ejemplo para mobiliario, puertas, revestimientos, en aplicaciones electrónicas.

Los dispositivos de refrigeración según la invención presentan como material aislante una espuma rígida de PU según la invención (espuma de poliuretano o poliisocianurato).

Otro objeto de la invención es el uso de la espuma rígida de PU como material aislante en la tecnología de la refrigeración, en frigoríficos, en el sector de la construcción, del automóvil, de la construcción naval y/o de la electrónica, como placas aislantes, como espuma en aerosol, como espuma monocomponente.

Los objetos según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estas formas de realización de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos incluirán no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se pueden obtener mediante la eliminación de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si se citan documentos en el contexto de la presente descripción, su contenido, en particular con respecto al asunto en el que se cita el documento, debe pertenecer enteramente al contenido divulgativo de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, los porcentajes se expresan en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores promedio, a menos que se indique lo contrario se trata de promedios en peso. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medición, las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C y una presión de 101.325 Pa, a menos que se indique lo contrario.

En los ejemplos enumerados a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo, sin que la invención, cuyo alcance resulta de la descripción completa y de las reivindicaciones, se limite a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

Ejemplos

Para producir espumas se utilizaron las siguientes materias primas.

Stepanpol PS 2352: poliesterpoliol de la empresa Stepan

Daltolac R 471: poliesterpoliol de la empresa Huntsman

TCPP: fosfato de tris(2-cloroisopropilo) de la empresa Fyrol

KOSMOS 75 de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH, catalizador a base de octoato de potasio

POLYCAT 5 de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH, catalizador de amina

POLYCAT 8 de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH, catalizador de amina

MDI (44V20): Desmodur 44V20L de la empresa Covestro, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con isómeros y homólogos funcionales superiores

Tegostab B 8460 de la empresa Evonik Nutrition & Care GmbH, tensioactivo estabilizador de espuma

Ejemplos de síntesis para la producción de los catalizadores de trimerización (sales) según la invención

Ensayo A:

Se disolvió hipurato de Na (disponible de Sigma-Aldrich) en monoetilenglicol con un contenido de hipurato de Na del 25%.

Ensayo B:

Se disolvió ácido hipúrico (disponible de Sigma-Aldrich) en dietilenglicol, se neutralizó el ácido con NaOH acuoso y a continuación se eliminó el agua por destilación al vacío. El contenido de hipurato de Na se ajustó al 30%.

Ensayo C:

Se disolvió ácido hipúrico (disponible de Sigma-Aldrich) en dietilenglicol, se neutralizó el ácido con KOH acuoso y después se eliminó el agua por destilación al vacío. El contenido de hipurato de K se ajustó al 30%.

Ensayo D:

Reacción de benzoato de metilo con glicina en DEG como disolvente utilizando metóxido de Na para acelerar la amidación y la formación de sales con el ácido hipúrico formado. El exceso de metanol se eliminó por destilación al vacío. El contenido de hipurato de Na se ajustó al 30%.

Ejemplos: Producción de espumas de PU

La espumación se llevó a cabo mediante un procedimiento de mezclado manual. Para ello se pesaron en un vaso de precipitados los compuestos según la invención, polioles, materiales ignífugos, catalizadores según la invención o no según la invención, agua, tensioactivos de siloxano y agentes de expansión y se mezclaron con un agitador de disco (6 cm de diámetro) durante 30 s a 1000 rpm. La cantidad de agente de expansión evaporada durante el proceso de mezclado se determinó mediante un nuevo pesado y se repuso. A continuación se añadió el isocianato (MDI) y la mezcla de reacción se agitó durante 5 s a 3.000 rpm con el agitador descrito.

Las mezclas de reacción se introdujeron en vasos de precipitados apropiados con un diámetro del borde superior de 20 cm para obtener espumas que se elevaran libremente.

La cantidad de mezcla de reacción se eligió de modo que la punta de la cima de la espuma estuviera de 10 a 15 cm por encima del borde superior del vaso de precipitados.

Durante la formación de espuma, se determinó el tiempo de gelificación para evaluar la influencia de los catalizadores sobre la velocidad de la espumación.

Después de 3 minutos, se cortaron las cimas de la espuma en el borde superior del vaso de precipitados de modo que se obtuviera una superficie de espuma redonda. Sobre esta superficie se determinó la dureza de indentación de las espumas.

Procedimiento de determinación de la dureza de indentación.

Para ello se midió la fuerza al presionar un punzón con un diámetro de 4 cm en la espuma. Las fuerzas de indentación se midieron a una profundidad de indentación de 5 mm. La medición se realizó después de 4, 6, 8 y 10 minutos, presionando el punzón en 4 puntos diferentes de la superficie de corte en una disposición circular.

Procedimiento de determinación de la dureza de compresión

La dureza de compresión de las espumas se mide en cuerpos de ensayo de forma cúbica con una longitud de borde de 5 cm según

la norma DIN EN ISO 844:2014-11 hasta una compresión del 10% (se indica la tensión de compresión máxima que se produjo en este intervalo de medición).

La tabla 2 resume las formulaciones de espuma utilizadas (Form. 1 y Form. 2).

Tabla 2

Ejemplo de formulación	Form.1 (PUR)	Form. 2 (PIR)
Daltolac R 471	100	
PS 2352		100
Catalizador trimérico (sal según la invención)	variable	variable
POLYCAT 8	2,8	
POLYCAT 5	0,7	0,5
KOSMOS 75		0,7
TEGOSTAB B 8460	2	2
TCPP		15
Agua	2,5	0,5
n-Pentano		14
Ciclopentano	13	
MDI (44V20)	aprox. 200	aprox. 190
Índice	130	255

Resultados de espumación con los catalizadores de trimerización según la invención.

Tabla 3

Resumen de los ensayos de espumación con diversos catalizadores y formulaciones de espuma según la invención. Las durezas de indentación se proporcionan en Newton después del tiempo especificado en minutos (tras el mezclado con MDI)								
Ejemplo de espuma	Catalizador trimérico	Dosificación	Nº de form.	Tiempo de gelificación en segundos	4 min	6 min	8 min	10 min
Comp. 1	solo aminas (no según la invención)		1	52	49	117	180	235
1	C	2	1	46	159	259	317	343
2	B	2	1	48	124	209	282	367
3	D	2	1	48	127	201	287	360
4	A	2	1	47	113	203	257	325
Comp. 2	solo Kosmos 75 (no según la invención)	0,7	2	94	87	226	346	435
Comp. 3	solo Kosmos 75 (no según la invención)	1,5	2	49	266	392	460	501
5	B	2	2	66	108	246	380	440
6	B	3	2	63	144	271	389	462
7	C	2	2	63	140	277	392	474
8	C	3	2	60	138	284	398	480
9	D	2	2	67	123	273	391	488
10	A	2	2	66	136	264	389	498

Las espumas según la invención muestran en cada caso una dureza de indentación claramente superior a la de la de los ejemplos comparativos 1 y 2.

En el ejemplo comparativo 3, la dureza de indentación también se mejora con una dosis más alta de octoato de potasio. Sin embargo, en este caso el tiempo de gelificación se reduce en 15 segundos en comparación con los candidatos según la invención y, por tanto, se altera claramente más el perfil de elevación de la espuma, lo cual no es deseable.

De ello se desprende que los catalizadores triméricos según la invención permiten un endurecimiento mejorado de la espuma con una reducción significativamente menor del tiempo de gelificación.

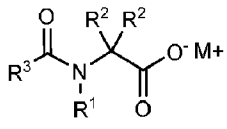
Esto es una enorme ventaja, porque la baja influencia sobre el tiempo de gelificación significa que se mantiene la procesabilidad de la mezcla de reacción, por ejemplo con respecto a la fluidez de la mezcla de espumación, y al mismo tiempo se acelera el endurecimiento de la espuma.

De los experimentos se desprende claramente que los catalizadores de trimerización según la invención dan lugar a un endurecimiento mejorado de la espuma. Los muy buenos resultados descritos anteriormente para la dureza de indentación de las espumas según la invención se corresponden con los de la dureza de compresión.

REIVINDICACIONES

1. Composición para la producción de espuma rígida de poliuretano, que comprende al menos un componente de isocianato, un componente de poliol, opcionalmente un estabilizador de espuma, opcionalmente un agente de expansión, caracterizada por que la composición contiene al menos un catalizador que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, en la que el catalizador comprende sales de derivados de aminoácidos, en la que los derivados de aminoácidos se pueden obtener haciendo reaccionar aminoácidos y ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres carboxílicos aromáticos, haluros de carbonilo aromáticos y/o anhídridos carboxílicos aromáticos.

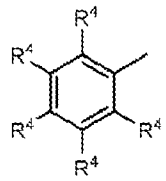
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que las sales de derivados de aminoácidos se ajustan a la fórmula (I) siguiente:



(I),

en la que

R^3 es un resto aromático, dado el caso un resto aromático policíclico, que puede presentar sustituciones, opcionalmente también otras funciones carboxi a las que pueden estar unidos otros aminoácidos,
en la que R^3 preferentemente es

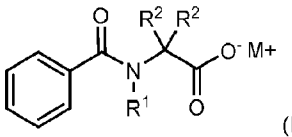


R^1, R^2, R^4 son independientemente H, alquilo, alquenilo, arilo o alquilarilo C_1 a C_{18}, que también pueden estar sustituidos,

M^+ representa un catión, tal como preferentemente un catión de metal alcalino o un catión de amonio o un catión de amonio sustituido, preferentemente Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ o compuestos de amonio tales como, ventajosamente, tretraalquilamonio, trialquilhidroxialquilamonio, benciltrialquilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tetrapropilamonio, dimetildialilamonio, trimetil(2-hidroxipropil)amonio, trietil(2-hidroxipropil)amonio, tripropil(2-hidroxipropil)amonio, tributil(2-hidroxipropil)amonio, dimetilbencil(2-hidroxipropil)amonio, dimetilbencil(2-hidroxietil)amonio y combinaciones de los mismos.

3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada por que R^3 representa fenilo o alquilfenilo, o representa un resto que se deriva de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido piromelítico.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que las sales de derivados de aminoácidos se ajustan a la fórmula (II) siguiente:



(II),

con R^1, R^2, M^+ tal como se han definido anteriormente,

en la que preferentemente R^2 son respectivamente H,

en la que de forma más preferida R^1 y R^2 son respectivamente H,

en la que en particular R^1 y R^2 son respectivamente H y M^+ representa Na^+, K^+ o $NR^1{}_4{}^+$, R^1 es tal como se ha definido anteriormente.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la proporción total en masa de sales de derivados de aminoácidos presentes, con respecto a la espuma de poliuretano resultante, es del 0,01% al 10% en peso, preferentemente del 0,1% al 5% en peso.

6. Procedimiento para producir espuma rígida de poliuretano mediante la reacción de uno o más componentes de poliol con uno o más componentes de isocianato, caracterizado por que la reacción se realiza en presencia de un catalizador que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, en el que el catalizador comprende sales de derivados de aminoácidos que corresponden a las especificaciones de al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, especialmente mediante el uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que las sales de derivados de aminoácidos se añaden a la mezcla de reacción para la producción de la espuma rígida de PU en un medio portador, que comprende preferentemente glicoles, alcoxilatos o aceites de origen sintético y/o natural.

8. Uso de sales de derivados de aminoácidos que corresponden con las especificaciones de al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 como catalizador en la producción de espumas rígidas de poliuretano, preferentemente para mejorar las propiedades de uso de la espuma rígida de poliuretano, especialmente para aumentar la dureza de compresión de la espuma rígida de poliuretano en un punto temporal más temprano en comparación con las espumas rígidas de poliuretano que se han producido sin las sales de derivados de aminoácidos, dureza de compresión determinable según la norma DIN EN ISO 844:2014-11.

9. Espuma de poliuretano rígida obtenible mediante el procedimiento según la reivindicación 6 o 7.

10. Utilización de la espuma rígida de poliuretano según la reivindicación 9 para fines de aislamiento térmico, preferentemente como placas aislantes y/o materiales aislantes, especialmente para aparatos de refrigeración.